

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281821

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

G08J 7/06  
A61K 9/70  
B29C 71/00  
D06M 23/00  
G02B 1/10  
G02B 6/00

(21)Application number : 11-091038

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
HIRAGA TAKASHI  
MORIYA TETSUO  
DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG  
CO LTD  
VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : HIRAGA TAKASHI  
MORIYA TETSUO  
CHIN KEIEI  
TOMINAGA JUNJI  
ATODA NOBUFUMI  
TANAKA NORIO  
YANAGIMOTO HIROMITSU  
UENO ICHIRO  
TSUJITA KOJI

(54) MODIFICATION OF SURFACE LAYER OF RESIN MOLDED MATERIAL, DEVICE THEREFOR AND RESIN MOLDED MATERIAL OF WHICH SURFACE LAYER IS MODIFIED, AND COLORING OF SURFACE LAYER OF RESIN MOLDED MATERIAL, DEVICE THEREFOR AND RESIN MOLDED MATERIAL OF WHICH SURFACE LAYER IS COLORED, AND RESIN FORMED MATERIAL IMPARTED WITH FUNCTIONALITY BY SURFACE MODIFICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a modification and/or coloring of a resin surface layer by penetrating/dispersing an organic compound having an affinity to the resin and a sublimating property on the surface of the resin formed material.

SOLUTION: This method for modifying and coloring a surface of a resin is provide by putting a resin formed material and an organic compound having an affinity to the resin and also a sublimating property in a hermetically closed container, and adjusting inside pressure and temperature to make a saturated sublimation pressure state for uniformly attaching the organic compound on the surface of the resin formed material and further penetrating/dispersing to its inside. Also, by modifying the surface of the resin, it is possible to impart functionality to it.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3682465

[Date of registration]

03.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281821

(P2000-281821A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000.10.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 J 7/06		C 0 8 J 7/06	Z 2 H 0 5 0
A 6 1 K 9/70		A 6 1 K 9/70	2 K 0 0 9
B 2 9 C 71/00		B 2 9 C 71/00	4 C 0 7 6
D 0 6 M 23/00		D 0 6 M 23/00	4 F 0 0 6
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 6/00	3 6 6 4 F 2 0 1
審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-91038

(22)出願日 平成11年3月31日(1999.3.31)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外3名)

(71)出願人 597007732

平賀 隆

茨城県つくば市春日1丁目一番地101棟308号室

(74)上記1名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂成形物表面層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、お

(57)【要約】

【課題】 樹脂成形物の表面へ前記樹脂と親和性があり、かつ昇華性の有機化合物を均一に浸透・分散させ、樹脂表面層の改質および／または着色を行う。

【解決手段】 樹脂成形物、および、前記樹脂と親和性があり、かつ昇華性の有機化合物とを密閉式容器に入れ、内部の圧力および温度を調節して前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くことによって、前記有機化合物蒸気が前記樹脂成形物表面に均一に付着し、更に、内部に浸透・分散していくようにし、樹脂表面層の改質および／または着色を行うことができる。また、樹脂表面層の改質により機能性を付与することができる

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に載置し、

前記閉じた空間内を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。 10

【請求項2】 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を閉じた空間C内に載置し、

一方、前記樹脂成形物を閉じた空間J内に載置し、

閉じた空間J内の温度を、閉じた空間C内の温度と同一または閉じた空間C内の温度よりも高く制御し、

閉じた空間C内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

閉じた空間J内の圧力を、閉じた空間C内の圧力と同一または閉じた空間C内の圧力よりも低く制御し、 20

次いで、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを連結させて、

閉じた空間Cと閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、

連結前の閉じた空間C内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の閉じた空間J内に拡散するようにし、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。 30

【請求項3】 請求項1に記載の樹脂成形物表面層の改質方法において、

前記有機化合物は、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、昇華源基板に付着または含有されていることを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、 40

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。 50

【請求項4】 請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において、

上記(A)～(E)のいずれかの態様でその表面に前記有機化合物を付着または含有する前記昇華源基板の表面を前記樹脂成形物表面の近傍に配置することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項5】 請求項1に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項6】 請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項7】 請求項4に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項8】 請求項1に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項9】 請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項10】 請求項4に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項11】 請求項2に記載の樹脂表面層の改質方法において、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、排気系への配管および前記有機

化合物導入部および真空容器J1への接続配管を設けた

真空容器C1に入れ、前記有機化合物導入部および真空容器J1への接続配管を閉じてから前記排気系より真空

容器C1内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度に

おける前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、真空容器C1内の温度を前記温度まで加熱し、

一方、前記樹脂成形物を、排気系への配管および前記樹脂成形物導入部および真空容器C1への接続配管を設けた

真空容器J1内に入れ、前記樹脂成形物導入部および真空容器C1への接続配管を閉じ、

真空容器J1内の温度を、真空容器C1内の温度と同一または真空容器C1内の温度よりも高く制御し、

真空容器C1内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

真空容器J1内の圧力を、真空容器C1内の圧力と同一または真空容器C1内の圧力よりも低く制御し、

次いで、真空容器C1と真空容器J1とを相互の接続配管を通じて連結させて、真空容器C1内の閉じた空間C

と真空容器J1内の閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物

の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、連結前の真空容器C1内に充満した前記有機化合物の蒸

気が連結前の真空容器J1内に拡散するようにし、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着

させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるため所定時間加熱した後、

真空容器C1と真空容器J1とを相互に連結している接続配管を閉じ、

真空容器J1内部に残留している前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散するよう

真空容器J1内の温度および圧力を所定時間制御し、真空容器J1内部に前記有機化合物の蒸気が過剰に存在

している場合は排気系から真空容器J1外部へ排出し、次いで、真空容器J1内の前記樹脂成形物の温度を常

温へ戻すことを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項12】 請求項11に記載の樹脂表面層の改質方法において、

最終段階で真空容器J1内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻す替わりに、

ゲート弁を通じて真空容器J1に隣接して設けられ、独立して圧力制御可能な真空容器J2内へ、前記樹脂成形物を減圧下で移送してから前記樹脂成形物の温度を常

温へ戻すことを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項13】 請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるために、

前記樹脂成形物の温度を前記樹脂のガラス転移温度以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

【請求項 14】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 10、請求項 11、または、請求項 12 に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする樹脂表面層の着色方法。

【請求項 15】 請求項 13 に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする樹脂表面層の着色方法。

【請求項 16】 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物、および、前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の樹脂成形物表面層の改質装置であって、更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

【請求項 18】 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器 C1 と、前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器 J1 と、真空容器 C1 と真空容器 J1 とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、真空容器 C1 内の圧力を独立して調節する排気系と、真空容器 J1 内の圧力を独立して調節する排気系と、前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

【請求項 19】 請求項 16、請求項 17、または、請

求項 18 に記載の樹脂表面層の改質装置であって、粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

【請求項 20】 請求項 16、請求項 17、または、請求項 18 に記載の樹脂表面層の改質装置であって、繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

10 【請求項 21】 昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素、および、前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

20 【請求項 22】 請求項 21 に記載の樹脂成形物表面層の着色装置であって、更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

【請求項 23】 昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器 C1 と、前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器 J1 と、

30 真空容器 C1 と真空容器 J1 とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、真空容器 C1 内の圧力を独立して調節する排気系と、真空容器 J1 内の圧力を独立して調節する排気系と、前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

40 【請求項 24】 請求項 21、請求項 22、または、請求項 23 に記載の樹脂表面層の着色装置であって、粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

【請求項 25】 請求項 21、請求項 22、または、請求項 23 に記載の樹脂表面層の着色装置であって、繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

50 【請求項 26】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求

項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項27】 請求項13に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項28】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項29】 請求項15に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項30】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチックレンズ。

【請求項31】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチックレンズ。

【請求項32】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、樹脂表面層が改質されたことを特徴とする樹脂コートレンズ。

【請求項33】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、樹脂表面層が着色されたことを特徴とする樹脂コートレンズ。

【請求項34】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチックフィルム。

【請求項35】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチックフィルム。

【請求項36】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする繊維。

【請求項37】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする繊維。

【請求項38】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチック光ファイバー。

【請求項39】 請求項14に記載の樹脂表面層の着色

方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチック光ファイバー。

【請求項40】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する蛍光色素を用いた表面層改質によって、表面層が蛍光発光機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項41】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有するフォトクロミック色素を用いた表面層改質によって、表面層がフォトクロミック機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項42】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機金属化合物を用いた表面層改質によって、表面層がX線および/または電子線および/または放射線吸収機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項43】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する抗菌防カビ剤を用いた表面層改質によって、表面層が抗菌防カビ機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項44】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する薬理活性有機化合物を用いた表面層改質によって、表面層が薬理活性機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【請求項45】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有し、動植物に対して生理活性を示す有機化合物を用いた表面層改質によって、表面層が農薬としての機能を付与されたことを特徴とする樹脂形成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、樹脂成形物表面



層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、および表面層の改質により機能性を付与された樹脂成形物に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】【樹脂表面層の改質方法】樹脂成形物の改質方法としては、例えば、X線やガンマ線などの電磁波を照射する方法が知られている。しかしながら、樹脂成形物の表面からある深さにわたる「表面層」のみを改質し、樹脂成形物の内部については改質しない改質方法はごく限られているだけでなく、多くの制約を伴っている。

【0003】例えば、樹脂表面に金属や有機化合物のイオンビームを打ち込む方法が知られているが、大面積の樹脂フィルム全体を均一に処理することが難しい、複雑な形状の樹脂成形物の表面全体を均一に処理することが難しい、イオンビームとして使用できる有機化合物が制限される、などの制約がある。

【0004】例えば、樹脂表面に高パワー密度のレーザーパルス短時間照射して表面を改質する方法（レーザーアブレーション法）が知られているが、大面積の樹脂フィルム全体を均一に処理することが難しい、複雑な形状の樹脂成形物の表面全体を均一に処理することが難しい、などの制約がある。

【0005】例えば、樹脂表面を大気圧下、プラズマ処理して表面を酸化・改質する方法が知られているが、酸化し難い表面には適用できない、効果が長続きしない、などの制約がある。

【0006】樹脂表面層を改質するための処理剤が液体の場合、樹脂成形物の表面に塗工することができ、一方、固体の場合は、適当な溶媒を用い溶液として塗工することや、溶液中に樹脂成形物を浸ける方法を取ることができる。しかしながら、このような湿式の方法は、樹脂表面の平滑性や微細構造が失われやすい、樹脂表面に過剰の処理剤が残らないようにするためには洗浄が必要である、洗浄の際に表面処理の効果が損なわれるおそれがある、溶剤を用いる場合、樹脂表面が溶剤で膨潤するおそれがある、などの制約がある。

【0007】また、樹脂表面層を改質するための処理剤を樹脂全体に混合・混練して成形する方法も広く用いられているが、本来ならば表面層にのみ必要な処理剤を樹脂全体に混合する必要がある、樹脂全体に混合した処理剤が樹脂の物性に悪影響を及ぼす場合がある、樹脂全体に混合した処理剤が樹脂の物性に悪影響を与えないようにするため必要充分量を添加できない、樹脂全体に混合する処理剤の種類に制約がある、などの問題がある。

【0008】【樹脂成形物表面の着色方法】樹脂成形物の着色方法としては、例えば、樹脂中に染料または顔料を混練した後、（１）射出成形して着色された樹脂成形

物を得る方法、（２）延伸して着色されたフィルム状のものを得る方法、（３）紡糸して繊維状のものを得る方法などが広く用いられている。

【0009】一方、樹脂成形物の内部の組成を変えずに、表面のみを着色する方法としては、各種の塗工法や印刷法が広く用いられている。

【0010】樹脂表面層に浸透する性質の色素のみを、塗工法や印刷法で樹脂成形物表面に付着させ、浸透させるような特殊な方法の場合を除き、通常の塗工法や印刷法の場合、バインダー樹脂と染料または顔料の混合物からなる層が樹脂表面に形成される。厳密に言うと、このような着色方法は「表面そのものの着色」ではなく、「着色された膜を表面に追加し、付着させること」である。従って、樹脂表面に微細加工がなされている場合、追加された膜によって微細加工が埋没してしまう、と言う問題がある。また、塗工法を用いる場合、樹脂成形物表面の平滑性などが、塗工溶剤による溶解や膨潤によって損なわれるおそれがある。そこで、樹脂表面層の溶解や膨潤を避けようとする、適当な塗工溶剤が見つからず、塗工法の適用が困難になる場合がある。例えば、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる樹脂成形物の表面に、色素とポリ（メタクリル酸メチル）からなる膜を溶剤を用いた塗工法で作製しようとする、ポリ（メタクリル酸メチル）を溶解する溶剤は必ず、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる樹脂成形物の表面を浸食してしまい、平滑な塗工面を得ることは容易でない。

【0011】樹脂表面に昇華性の色素を含有する塗工膜または印刷膜を付着させて着色しようとする場合、更に、次のような問題がある。

【0012】（i）昇華性色素と樹脂からなる組成物を塗工ないし印刷する場合、工程の途中で昇華性色素が昇華してしまうことがある。このため、組成を一定にするための制御および組成を均一化するための制御が容易でない。

【0013】（ii）昇華性色素のみを残留させて、その他の揮発性不純物を除去することは極めて困難である。従って、昇華性色素以外の揮発性不純物を含まない塗工膜・印刷膜を作製することが容易でない。

【0014】樹脂表面に塗工膜や印刷膜を形成する方法の他に、昇華性色素の蒸着膜を形成し、樹脂成形物の着色を行うこともできる。通常の蒸着法では、蒸着源の温度を被成膜基板の温度よりも高くして、蒸着源から飛来した有機化合物蒸気をより低温の被成膜基板表面に堆積させる。このような非平衡条件下の成膜方法において、膜厚制御はもっぱら機械的手段によって行われる。すなわち、蒸着源から被成膜基板に至る空間に、マスクまたはスリットを設置し、有機化合物蒸気の濃度を空間的に制御し、また、被成膜基板を回転させるなどを行い、蒸着膜の膜厚の均一化を図っている。しかしながら、有機化合物（色素）の蒸気圧が高く昇華しやすい場合、こ



のような機械的手段だけで蒸着膜の膜厚を均一にすることは容易でない。

【0015】昇華を用いた画像印刷方法として昇華転写法が知られている。すなわち、昇華転写リボンまたはシートの表面に成膜された昇華性色素を、加熱ヘッドで加熱して昇華させ、近傍に置かれた紙表面の転写層（熱可塑性樹脂からなる薄膜）へ堆積・浸透させる方法である。原理的には蒸着法と同等であり、画像の濃淡は加熱ヘッドにおける加熱面積および加熱量によって制御される。従って、「点描画」の原理で、微細な階調のある画像を印刷する用途には適しているが、大面積について均一な濃度で樹脂表面の着色を行うには不適當である。また、複雑な表面形状の樹脂成形物の着色にも向かない。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】この発明は以上のような課題を解決し、(a)昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(b)昇華性有機化合物を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(c)昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製する方法、(d)樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(e)樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(f)広範な種類の昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(g)複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(h)表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(i)上記(a)～(h)の特徴を有する改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製するための装置、(j)上記(a)～(h)の特徴を有する改質された表面層を持つ樹脂成形物、(k)昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(l)昇華性色素を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(m)昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製する方法、(n)樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(o)樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成

形物の表面に作製する方法、(p)広範な種類の昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(q)複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(r)表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、(s)上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製するための装置、(t)上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を持つ樹脂成形物、(u)表面層が改質されたことによって、表面層が機能性を付与された樹脂成形物、を提供することを目的とする。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に載置し、前記閉じた空間内を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする。

【0018】ここで、飽和昇華圧とは、飽和蒸気圧とも呼ばれ、熱力学系のある一定の温度における蒸気圧であって、物質の固相の表面で、物質の蒸気圧が平衡状態にあることを言う。飽和蒸気圧は、物質の量に依存せず、温度のみに依存し、温度の上昇とともに単調に増加する。その変化の様子は、以下に示すクラウジスークラペイロン(Clausius-Clapeyron)の式で示される。

#### 【0019】

##### 【数1】

$$dp/dT = Q/T\Delta V \quad \dots (1)$$

ここで、Qは単位質量の物質（固体）が気体（蒸気）になるときに吸収する熱量（昇華熱；この熱量吸収によって物質の温度は上昇しない）を、 $\Delta V$ は固体から気体への相変化における単位質量当たりの体積の差を、pは飽和蒸気圧を、Tは温度を表す。

【0020】上記目的を達成するために、また、本願の請求項2記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を閉じた空間C内に載置し、一方、前記樹脂成形物を閉じた空間J内に載置し、閉じた空間J内の温度を、閉じた空間C内の温度と同一または閉じた空間C内の温度よりも高く制御し、閉じた空間C内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、閉じた空間J内の圧力を、閉じた空間C内の圧力と同一または閉じた空間C内の圧力よりも低く制御し、次いで、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを連結させて、閉じた空

間Cと閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、連結前の閉じた空間C内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の閉じた空間J内に拡散するようにし、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする。

【0021】上記目的を達成するために、また、本願の請求項3記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項1に記載の樹脂成形物表面層の改質方法において、前記有機化合物は、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、昇華源基板に付着または含有されていることを特徴とする。

【0022】(A)前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、(B)前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、(C)前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、(D)前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、(E)多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

【0023】上記目的を達成するために、また、本願の請求項4記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において、上記(A)～(E)のいずれかの態様でその表面に前記有機化合物を付着または含有する前記昇華源基板の表面を前記樹脂成形物表面の近傍に配置することを特徴とする。

【0024】ここで、「近傍」とは前記昇華源基板の表面と前記樹脂成形物表面とが接触しない限りにおいて、できる限り接近させることを意味する。例えば、前記昇華源基板および前記樹脂成形物表面ともに表面の凹凸が1 $\mu$ m未満の平滑平面であったとすれば、平面間の距離をマイクロメートルオーダーで接近させることが至適である。ただし、表面層改質・着色処理時の操作の容易性を考慮すると、これを下限として、数ミリメートルないし10ミリメートル程度まで接近させることが好ましい。

【0025】上記目的を達成するために、また、本願の請求項5記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項1に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間

とし、密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

【0026】上記目的を達成するために、また、本願の請求項6記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

【0027】上記目的を達成するために、また、本願の請求項7記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項4に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、所定時間加熱後、徐冷することを特徴とする。

【0028】上記目的を達成するために、また、本願の請求項8記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項1に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および/または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

【0029】上記目的を達成するために、また、本願の請求項9記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項3に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、前記真空容器内部の温度を室温

以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

【0030】上記目的を達成するために、また、本願の請求項10記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項4に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記請求項3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

【0031】上記目的を達成するために、また、本願の請求項11記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項2に記載の樹脂表面層の改質方法において、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、排気系への配管および前記有機化合物導入部および真空容器J1への接続配管を設けた真空容器C1に入れ、前記有機化合物導入部および真空容器J1への接続配管を閉じてから前記排気系より真空容器C1内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、真空容器C1内の温度を前記温度まで加熱し、一方、前記樹脂成形物を、排気系への配管および前記樹脂成形物導入部および真空容器C1への接続配管を設けた真空容器J1内に入れ、前記樹脂成形物導入部および真空容器C1への接続配管を閉じ、真空容器J1内の温度を、真空容器C1内の温度と同一または真空容器C1内の温度よりも高く制御し、真空容器C1内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、真空容器J1内の圧力を、真空容器C1内の圧力と同一または真空容器C1内の圧力よりも低く制御し、次いで、真空容器C1と真空容器J1とを相互の接続配管を通じて連結させて、真空容器C1内の閉じた空間Cと真空容器J1内の閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、連結前の真空容器C1内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の真空容器J1内に拡散するようにし、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表

面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるため所定時間加熱した後、真空容器C1と真空容器J1とを相互に連結している接続配管を閉じ、真空容器J1内部に残留している前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散するよう真空容器J1内の温度および圧力を所定時間制御し、真空容器J1内部に前記有機化合物の蒸気が過剰に存在している場合は排気系から真空容器J1外部へ排出し、次いで、真空容器J1内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする。

【0032】上記目的を達成するために、また、本願の請求項12記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項11に記載の樹脂表面層の改質方法において、最終段階で真空容器J1内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻す替わりに、ゲート弁を通じて真空容器J1に隣接して設けられ、独立して圧力制御可能な真空容器J2内へ、前記樹脂成形物を減圧下で移送してから前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする。

【0033】上記目的を達成するために、また、本願の請求項13記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるために、前記樹脂成形物の温度を前記樹脂のガラス転移温度以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱することを特徴とする。

【0034】上記目的を達成するために、また、本願の請求項14記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色方法は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする。

【0035】上記目的を達成するために、また、本願の請求項15記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色方法は、請求項13に記載の樹脂表面層の改質方法において、前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする。

【0036】上記目的を達成するために、また、本願の請求項16記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物、および、前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉

可能な容器と、前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

【0037】上記目的を達成するために、また、本願の請求項17記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、請求項16に記載の樹脂成形物表面層の改質装置であって、更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

【0038】上記目的を達成するために、また、本願の請求項18記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器C1と、前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器J1と、真空容器C1と真空容器J1とを相互に連結させる接続配管と、前記接続配管の開閉機構と、真空容器C1内の圧力を独立して調節する排気系と、真空容器J1内の圧力を独立して調節する排気系と、前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

【0039】上記目的を達成するために、また、本願の請求項19記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、請求項16、請求項17、または、請求項18に記載の樹脂表面層の改質装置であって、粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための機構を設けたことを特徴とする。

【0040】上記目的を達成するために、また、本願の請求項20記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、請求項16、請求項17、または、請求項18に記載の樹脂表面層の改質装置であって、繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態下で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための機構を設けたことを特徴とする。

【0041】上記目的を達成するために、また、本願の請求項21記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素、および、前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

【0042】上記目的を達成するために、また、本願の

請求項22記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、請求項21に記載の樹脂成形物表面層の着色装置であって、更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

【0043】上記目的を達成するために、また、本願の請求項23記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器C1と、前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な真空容器J1と、真空容器C1と真空容器J1とを相互に連結させる接続配管と、前記接続配管の開閉機構と、真空容器C1内の圧力を独立して調節する排気系と、真空容器J1内の圧力を独立して調節する排気系と、前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

【0044】上記目的を達成するために、また、本願の請求項24記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、請求項21、請求項22、または、請求項23に記載の樹脂表面層の着色装置であって、粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための機構を設けたことを特徴とする。

【0045】上記目的を達成するために、また、本願の請求項25記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、請求項21、請求項22、または、請求項23に記載の樹脂表面層の着色装置であって、繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態下で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための機構を設けたことを特徴とする。

【0046】上記目的を達成するために、また、本願の請求項26記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0047】上記目的を達成するために、また、本願の請求項27記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項13に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0048】上記目的を達成するために、また、本願の請求項28記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0049】上記目的を達成するために、また、本願の請求項29記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項15に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0050】上記目的を達成するために、また、本願の請求項30記載の発明に係るプラスチックレンズは、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0051】上記目的を達成するために、また、本願の請求項31記載の発明に係るプラスチックレンズは、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0052】上記目的を達成するために、また、本願の請求項32記載の発明に係る樹脂コートレンズは、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、樹脂表面層が改質されたことを特徴とする。

【0053】上記目的を達成するために、また、本願の請求項33記載の発明に係る樹脂コートレンズは、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、樹脂表面層が着色されたことを特徴とする。

【0054】上記目的を達成するために、また、本願の請求項34記載の発明に係るプラスチックフィルムは、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0055】上記目的を達成するために、また、本願の請求項35記載の発明に係るプラスチックフィルムは、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0056】上記目的を達成するために、また、本願の請求項36記載の発明に係る繊維は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0057】上記目的を達成するために、また、本願の請求項37記載の発明に係る繊維は、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0058】上記目的を達成するために、また、本願の請求項38記載の発明に係るプラスチック光ファイバーは、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

【0059】上記目的を達成するために、また、本願の請求項39記載の発明に係るプラスチック光ファイバーは、請求項14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

【0060】上記目的を達成するために、また、本願の請求項40記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する蛍光色素を用いた表面層改質によって、表面層が蛍光発光機能を付与されたことを特徴とする。

【0061】上記目的を達成するために、また、本願の請求項41記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有するフォトクロミック色素を用いた表面層改質によって、表面層がフォトクロミック機能を付与されたことを特徴とする。

【0062】上記目的を達成するために、また、本願の請求項42記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機金属化合物を用いた表面層改質によって、表面層がX線および/または電子線および/または放射線吸収機能を付与されたことを特徴とする。

【0063】上記目的を達成するために、また、本願の請求項43記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する抗菌防カビ剤を用いた表面層改質によって、表面層が抗菌防カビ機能を付与されたことを特徴とする。

【0064】上記目的を達成するために、また、本願の請求項44記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する薬理活性有機化合物を用いた表面層改質によって、表面層が薬理活性機能を付与されたことを特徴とする。



【0065】上記目的を達成するために、また、本願の請求項45記載の発明に係る樹脂成形物は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、または、請求項12に記載の樹脂表面層の改質方法、および、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有し、動植物に対して生理活性を示す有機化合物を用いた表面層改質によって、表面層が農薬としての機能を付与されたことを特徴とする。

#### 【0066】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について、詳説する。

【0067】〔樹脂表面層の改質〕本発明において樹脂成形物表面層の改質とは、樹脂成形物の表面から所定の深さまでの表面層部分の物性、例えば、密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、透磁率、電気伝導度、表面抵抗、体積抵抗、光導電性、静電気帯電順位、帯電性、光透過率、光反射率、偏光性、屈折率、2次光非線形感受率、3次光非線形感受率、非線形屈折率、親水性、水との接触角、疎水性、親油性、ガス透過率、吸水率、などを樹脂単独の場合とは変えることを言う。また、樹脂成形物表面層を改質することによって、樹脂単独の場合に比べ、酸分解反応、熱分解反応、紫外線および／または可視光線による光分解反応などが抑制される場合を含める。また、樹脂成形物表面層を改質することによって、樹脂単独の場合に比べ、蛍光、燐光、フォトグロミック、フォトリフラクティブ効果、などの機能を樹脂成形物表面層に付与する場合を含める。更に、樹脂成形物表面層を改質することによって、抗菌作用、防カビ作用などの生理活性機能および／または薬理活性機能を樹脂成形物表面層に付与する場合を含める。

【0068】ここで、改質される表面層の厚さ、すなわち、表面からの深さは、原子または分子1個のレベルを下限として、樹脂成形物全体が改質される場合を上限とする。

【0069】〔樹脂表面層の着色〕樹脂成形物表面層が改質されたことによって、表面層の光透過率および／または光反射率および／または屈折率が変わると、改質前とは外見上の色が変わる。すなわち、樹脂表面層の着色は、表面改質の1種であることを見なすことができる。樹脂表面層の物性を変えるために用いた昇華性有機化合物が有色であれば、樹脂表面層の色は、樹脂本来の色に有色有機化合物を加えた色となる。

【0070】本発明では、樹脂成形物の外見上の色を変えることを目的として樹脂表面層を改質することを「着色」と呼ぶものとする。

【0071】〔樹脂成形物〕本発明の樹脂成形物表面層の改質・着色方法は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、前記有機化合物蒸気を

前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とするものである。

【0072】ここで、樹脂成形物は、任意の形態であってよい。具体的には、樹脂素材をブロック状、球状、半球状、ペレット状、円柱状、パイプ状、チューブ状、直方体、立方体、プリズム状、円錐、三角錐、四角錐、レンズ状、平板状、シート状、フィルム状、薄膜状、ガラス等の基板上に設けられた薄膜状、ファイバー状、繊維、プラスチック光ファイバーなどの形態に成形したもの、または射出成形法などの成形方法によって任意の形状を付与されたプラスチック成形物、などを用いることができる。繊維状の樹脂成形物は、更に加工されて、紡糸された糸状、織物状、不織布状などの形態を取っていても良い。

【0073】また、樹脂成形物の大きさについて特に制限はない。すなわち、粒子の外寸が数百マイクロメートルから数ナノメートルの樹脂の粉末および／または微粉末であってもよい。

【0074】また、2種類以上の樹脂を組み合わせで成形したものであってもよい。例えば、昇華性有機化合物と親和性のある樹脂を表面第1層にして、この第1層の下に他の2種類以上の樹脂を積層構造にしたシート状の構造の樹脂成形物を用いることができる。更に、樹脂以外の材質からなる構造体の表面を昇華性有機化合物と親和性のある樹脂の膜で覆ったものであってもよい。例えば、ガラスレンズまたはプラスチックレンズの表面に昇華性有機化合物と親和性のある樹脂の薄膜をコートしたものを用いることもできる。

【0075】〔樹脂〕本発明において「樹脂」とは、有機化合物の重合体、有機高分子化合物、プラスチック、ポリマー、オリゴマーを含む。熱可塑性であっても、熱硬化性であってもよい。その具体例としては、ケトン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチ

ル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート類（ビスフェノール類+炭酸）、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ（ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネート）類、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン、6, 12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ（ $\gamma$ -ベンジルーL-グルタメート）、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂（無水フタル酸+グリセリン）、脂肪酸変性アルキド樹脂（脂肪酸+無水フタル酸+グリセリン）、不飽和ポリエステル樹脂（無水マレイン酸+無水フタル酸+プロピレングリコール）、エポキシ樹脂（ビスフェノール類+エピクロロヒドリン）、エポキシ樹脂（クレゾールノボラック+エピクロロヒドリン）、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、フラン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂などの樹脂、ポリ（フェニルメチルシラン）などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合・共重縮合体が挙げられる。コポリマーとしては、アクリロニトリル+スチレン（AS樹脂）、アクリロニトリル+アクリレート+スチレン（AAS樹脂）、アクリロニトリル+エチレン+スチレン（AES樹脂）、アクリロニトリル+ブタジエン+スチレン（ABS樹脂）、アクリロニトリル+塩素化ポリエチレン+スチレン（ACS樹脂）、メチルメタクリレート+ブタジエン+スチレン（MBS樹脂）、エチレン-塩化ビニルコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレンビニルアルコールコポリマーなどのプラスチックを挙げることができる。また、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサンまたはトリメチルクロロシラン等、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを使用することができる。

【0076】〔昇華性有機化合物〕昇華とは固体が中間相である液体を経由せずに直接気体に変化する過程であり、三重点の温度以下であればすべての固体について起こる普遍的現象である。しかしながら、例えば、高分子量のアゾ化合物、ポリメチン色素などのイオン性結晶、などの有機化合物は常温以上に加熱していった場合、圧力によらず、融点を示さずに熱分解してしまう。このような物質には三重点は事実上存在せず、昇華することは

ない、とすることができる。このような物質と区別するため、熱分解を伴わずに昇華可能な有機化合物を「昇華性有機化合物」と呼ぶこととする。

【0077】昇華性有機化合物の具体例として、例えば、以下のような化合物群を挙げることができる。

【0078】昇華性かつ無色の有機化合物として、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、などのフェノール誘導体を用いることができる。これらの化合物はプラスチックの酸化防止剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、表面層の酸化防止作用を強化することができる。また、樹脂成形物の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率などを変える目的にも用いることができる。

【0079】昇華性かつ無色ないし淡黄色の有機化合物として、サリチル酸フェニル、サリチル酸p-tert-ブチルフェニル、サリチル酸p-オクチルフェニル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[ (2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタアクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、などを挙げることができる。これらの化合物はプラスチック用の紫外線吸収剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、表面層の紫外線吸収作用を強化することができる。また、樹脂成形物の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率などを変える目的にも用いることができる。

【0080】2次非線形光学効果を示す単結晶を形成する有機分子化合物であって、昇華性の有機化合物として、尿素およびその誘導体、m-ニトロアニリン、2-



メチル-4-ニトロアニリン、2-(N, N-ジメチルアミノ)-5-ニトロアセトアニリド、N, N'-ビス(4-ニトロフェニル)メタンジアミンなどのベンゼン誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロビフェニルなどのビフェニル誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロスチルベンなどのスチルベン誘導体、4-ニトロ-3-ピコリン=N-オキシドなどのピリジン誘導体、2', 4, 4'-トリメトキシカルコンなどのカルコン誘導体、チエニルカルコン誘導体などを挙げることができる。これらの有機化合物は無色ないし黄色であるため、樹脂表面層本来の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率、3次光非線形感受率、非線形屈折率、フォトリフラクティブ効果特性、などを変えるために用いることができる。

【0081】紫外～可視光線～近赤外線の波長帯域において光吸収を示し、昇華性の有機化合物(有機色素)の具体例として、アゾ色素、ボルフィリン色素、フタロシアニン色素、トリフェニルメタン系色素、ナフトキノ色素、アントラキノ色素、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド色素、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド色素などを挙げることができる。これらの色素を用いることで、樹脂成形物表面樹脂層の着色を行うことができる。また、これらの色素が蛍光を呈する場合、樹脂成形物の表面層に蛍光を呈する機能を付与することができる。

【0082】昇華性アゾ色素の具体例としては、例えば、アゾベンゼン、4-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3-メチル-3'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3-メチル-4'-ニトロアゾベンゼン、4-ニトロアゾベンゼンなどを挙げることができる。

【0083】ボルフィリン色素の具体例としては、例えば、ボルフィリン、テトラフェニルボルフィリンなどを挙げることができる。

【0084】フタロシアニン色素の具体例としては、例えば、フタロシアニン、銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニンなどを挙げることができる。

【0085】トリフェニルメタン系色素の具体例としては、例えば、クリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルアミノフルオランなどを挙げることができる。

【0086】ナフトキノ色素の具体例としては、例えば、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノ、5-アミノ-2, 3-ジクロロ-1,

4-ナフトキノ、8-フェニルアミノ-5-アミノ-2, 3-ジシアノ-1, 4-ナフトキノなどを挙げることができる。

【0087】アントラキノ色素の具体例としては、例えば、アントラキノ、1-アミノアントラキノ、1, 4-ジヒドロキシアントラキノなどを挙げることができる。

【0088】ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド色素の具体例としては、例えば、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ジメチル-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどを挙げることができる。

【0089】ペリレンテトラカルボン酸ジイミド色素の具体例としては、例えば、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ジ-tert-ブチル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミドなどを挙げることができる。

【0090】フォトクロミック現象を起こし、昇華性かつ結晶性の有機化合物として、6-ブロモ-1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチル-8-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、5-クロロ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b][1, 4]オキサジン]、5-クロロ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、6, 8-ジブロモ-1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-5'-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-8-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b][1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]フェナンスロ[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]ピラン]、1, 3-ジヒドロ-5-メトキシ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]ピラン]などのスピロピラン類; 2, 5-ジメチル-3-フリルエチリデンコハク酸無水物、

2, 5-ジメチル-3-フリリイロプロピリデンコハク酸無水物などのフルギド類; 2, 3-ビス (2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル) マレイン酸無水物、2, 3-ビス (2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル) マレイミド、*cis*-1, 2-ジシアノー-1, 2-ビス (2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル) エテンなどのジアリールエテン類などを挙げることができる。これらのフォトクロミック色素を用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂成形物の表面層にフォトクロミック特性を付与することができる。

【0091】昇華性の有機金属化合物として、チタノセン、バナジノセン、クロモセン、マンガノセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセンなどのメタロセンを挙げることができる。これら昇華性の有機金属化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、X線や電子線の透過率特性を変えることができる。

【0092】また、バナジノセン、クロモセン、マンガノセン、コバルトセン、ニッケロセン、などは磁気モーメントがあるので、これら昇華性の有機金属化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、磁氣的性質を

【0093】昇華性の有機化合物として、ジクロロフェノール類、トリクロロフェノール類、テトラクロロフェノール類、ペンタクロロフェノール類、*p*-クロロロー<sub>m</sub>-キシレノール、*p*-クロロロー<sub>m</sub>-クレゾール、4-クロロロー-2-フェニルフェノール、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、10, 10'-オキシビスフェノキシアルシン、*N*-(トリクロロメチルチオ)フタルイミド、*N*-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミドなどを挙げることができる。これらの化合物はプラスチック用の防腐・防カビ剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に抗菌防カビ機能を付与することができる。本発明の樹脂成形物表面層の改質方法を用いることによって、プラスチック全体に防腐・防カビ剤を練り込む場合に比べ、防腐・防カビ剤の使用量を必要最小限に留めることが可能になる。

【0094】同様にして、昇華性の有機化合物として、薬理活性のある有機化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に医薬および/または農薬としての機能を付与することができる。例えば、*L*-メントール (融点43℃) を用いることで鎮痛作用を、また、樟脳 (融点179℃) を用いることで強心作用を、樹脂成形物、例えばプラスチックフィルムの表面層の機能として付与することができる。同様にして、例えばプラスチックシートの表面層に、例えば、除草機能、殺虫機能、害虫禁避機能、植物成長促進機能、植物成長抑制剤などの農薬機能を付与することができる。

【0095】昇華性かつ結晶性の有機化合物として、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド (融点40℃)、

3-オキシ-2-メチル-4-ピロン (融点16.1℃) などを挙げることができる。これらの化合物は香料としても用いられており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に強い香りを発生する機能を付与することができる。

#### 【0096】

【実施例】以下、実施例を示し、更に詳しくこの発明の方法について説明する。

【0097】〔実施例1〕図1に示すように、一端を閉じたガラス管10 (例えば、外径15mm、内径12mm、長さ200mm) 内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として*cis*-1, 2-ジシアノー-1, 2-ビス (2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル) エテン (融点121℃; 東京化成工業製) の結晶5mgと、樹脂成形物としてビスフェノールAポリカーボネート (アルドリッチケミカル株式会社製) のペレット (外径約2.5mm、長さ2.5mmの円柱状) 5~6個を設置した。その後、図2(A)に示すように、ガラス管10の他端を真空排気装置50に接続して室温下において管内の圧力が10<sup>-5</sup>Pa以下になるまで排気を行った。次いで、図2(B)に示すように、前記ガラス管10の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて熔融封管して、前記有機化合物および前記樹脂ペレットを両端を封じたガラス封管11内に密閉した。

【0098】次に、図3に示すように、前記ガラス封管11を恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度 (上記化合物の場合、110℃) を下限とし、次の条件を満たす温度の内、最も高い温度を上限として、精密に温度制御しながら加熱した。

【0099】(a) 前記昇華性有機化合物の熔融開始温度を越えない温度、(b) 前記樹脂のガラス転移温度 (ポリカーボネートの場合、約150℃)、(c) 前記樹脂の熱変形開始温度、(d) 前記樹脂の熔融開始温度、(e) 前記樹脂の分解開始温度を越えない温度。

【0100】なお、樹脂成形物の表面平滑性や表面における微細構造を失うことなく、本発明の樹脂表面層改質および/または着色方法を実施する場合は、前記樹脂の熱変形開始温度を越えないよう、温度制御する必要がある。

【0101】本実施例では、恒温槽70の内部温度を110℃に設定し、設定温度に対して±0.1℃の精度で24時間維持した。その後、恒温槽70の温度を25℃まで9時間かけて徐々に低下させた。なお、ここで、例えば前記ガラス封管11を恒温槽外に取り出すなどして急速に冷却すると、前記昇華性有機化合物の蒸気が、冷却された前記ガラス封管11の内壁に触れて凝集し、結晶として析出してしまい、樹脂表面層内に昇華性有機化合物が所定量均一に浸透・分散されないおそれがある。

【0102】本実施例では、徐々に室温まで冷却し、冷却前記ガラス封管11を取り出し、ガラス封管11を切断して、表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散したポリカーボネートのペレットを取り出した。このペレットをカッターで輪切りにして光学顕微鏡で観察し、図10に示すような断面写真を撮影した。図10中に挿入したスケールの1目盛は10マイクロメートルである。図10から明らかなようにポリカーボネートのペレットの表面から約90マイクロメートルの深さにわたって、表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層が改質・着色されたことが判る。

【0103】更に、得られた樹脂表面層の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂ペレット表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂ペレット断面の透過型電子顕微鏡観察によって、前記樹脂ペレットの内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。なお、得られた樹脂ペレットの表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

【0104】前記昇華性有機化合物、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの浸透によって改質・着色されたポリカーボネート表面層は、紫外線をカットした可視光線および/または赤外線の照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化することが観察された。すなわち、樹脂表面層がフォトクロミック機能を付与されたことが確認された。

【0105】図3は本発明の樹脂表面層改質および/または着色装置の最も単純な実施形態を示すものである。すなわち、両端を封じたガラス管11内には、樹脂成形物（樹脂ペレット30）と、前記樹脂成形物の樹脂と親和性がありかつ昇華性を有する有機化合物20とが配置されている。このガラス管11内で、前記有機化合物は飽和昇華圧状態に置かれる。また、恒温槽70は、前記有機化合物が昇華し、前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着し、更に前記有機化合物を前記樹脂成形物中に浸透・分散させるための加熱手段である。

【0106】〔比較例1〕一端を閉じたガラス管10（例えば、外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として例えば、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの結晶のみを入れた以外は、実施例1と同様にして、ガラス封管11の加熱および徐冷を行った。加熱時に昇華して発生した前記昇華性有機化合物の蒸気は、徐冷の際、元の結晶の表面に戻り、ガラス管11のガラス壁に付着することはなかった。なお、加熱状態にあるガラス封管11を恒温槽から取り出して急速に冷却すると、前記昇華性有機化合物の

蒸気が、冷却された前記ガラス封管11の内壁に触れて凝集し、結晶として析出し、前記ガラス封管11の内壁に付着した。このように、急冷したとき、ガラス封管内壁へ結晶が析出することから、加熱によって昇華が進行し、ガラス封管内に前記昇華性有機化合物の蒸気が充満していることが判る。

【0107】〔実施例2〕ポリメタクリル酸メチル(PMMA):2.0gをアセトン:200mlに溶解した。この溶液を、n-ヘキサン:800ml中へかき混ぜながら加えて、析出した樹脂粉末を濾別した。この樹脂粉末をn-ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥させ、次いで粉碎した。得られた樹脂粉末を $10^{-5}$ Pa未満の超高真空中、100℃で2日間加熱を続け、残留溶媒等の揮発成分を完全に除去した。この粉末100mgを、ガラス基板（厚さ0.14mm、幅10mm、長さ20mm）とアルミホイル（厚さ20μm、幅10mm、長さ20mm）との間に厚さ100μmのスペーサーとともに挟み、更にアルミホイルの上にもう1枚のガラス板を重ね、真空中150℃に加熱し、2枚のガラス板を圧着する方法（真空ホットプレス法）を用いてガラス基板/アルミホイル間にPMMAの膜（膜厚約100μm）を作製した。次いで、充分冷却した後、アルミホイルを剥がして、ガラス基板40上に成膜されたPMMA薄膜33を得た。

【0108】一端を閉じたガラス管10（例えば、外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの結晶20mgと、前記樹脂薄膜33が形成されたガラス基板とを設置し、ガラス管10の他端を真空排気装置50に接続して室温下において管内の圧力が $10^{-5}$ Pa以下になるまで排気を行った。その後、前記ガラス管10の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて熔融封管して、両端を封じたガラス封管11内に前記有機化合物と前記樹脂薄膜を密閉した。

【0109】図4に示すように、前記ガラス封管11を恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度（上記化合物の場合、110℃）において、精密に温度制御しながら加熱した。5時間後、恒温槽70の温度を25℃まで9時間かけて徐々に低下させた。

【0110】得られた樹脂薄膜の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、前記樹脂薄膜33の表面層に、深さ約20マイクロメートルにわたり前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化していることが確認された。なお、得られた樹脂薄膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察

されなかった。すなわち、ガラス基板40上に成膜されたPMMA樹脂薄膜33の表面から前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層（厚さ20 $\mu$ m）が改質・着色されたことが判る。

【0111】本実施例で作製したcis-1, 2-ジシアノー1, 2-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）エテンによって改質されたポリカーボネート樹脂薄膜は、紫外線をカットした可視光線および／または赤外線の照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化する。すなわち、フォトクロミック薄膜として機能することが確認された。400nm未満の波長の光をカットした可視光線および赤外線を20分照射して、黄色になったものに、ブラックライトの紫外線（中心波長366nm）を2, 4, 6, 8, 10時間照射して吸収スペクトルの変化を測定した結果を図11に示す。波長400nm以上の可視光線および赤外線照射20分後のスペクトルを点線、紫外線照射2時間後を長い鎖線、同4時間後を短い鎖線、同6時間後を2点鎖線、同8時間後を1点鎖線、同10時間後を実線で示す。

【0112】〔実施例3〕実施例2におけるPMMA基板の他に、ポリ（メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル）（PHPMA）を真空ホットプレス法によりガラス基板40（例えば、厚み0.14mm、幅10mm、長さ50mm）上に形成した樹脂薄膜33（膜厚100 $\mu$ m）を有するガラス基板40を作製した。そして、この異なる種類の樹脂薄膜が各々形成された2枚のガラス基板40を同一のガラス封管11に入れ、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20とともに実施例2と同様にして加熱および徐冷を行った。スペクトル観察の結果、PMMA薄膜には実施例2と同様に前記昇華性有機化合物が固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。一方、得られたPHPMA薄膜の紫外・可視・赤外線吸収スペクトルには、前記昇華性有機化合物に帰属される吸収は確認されなかった。この結果は、前記昇華性有機化合物はPMMAには親和性があるが、PHPMAには全く親和性がない、また、親和性がない場合、樹脂薄膜中への浸透・分散は起こらない、と解釈することができる。

【0113】〔比較例2〕真空ホットプレス法によりガラス基板40（例えば、厚み0.14mm、幅10mm、長さ50mm）上にポリ（メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル）（PHPMA）を成形した樹脂薄膜33（膜厚100 $\mu$ m）のみを入れたガラス封管11について、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20とともに実施例2と同様にして加熱および徐冷を行った。スペクトル観察の結果、得られたPHPMA薄膜の吸収スペクトルには、前記昇華性有機化合物に帰属される吸収は確認されなかった。

【0114】以上、実施例1、2および3、比較例1および2の観察から、減圧されたガラス封管内において加

熱時、前記昇華性有機化合物が昇華し、ガラス管内に蒸気が充満すること、その蒸気を冷却すると蒸着過程が進行すること、冷却せずに加熱状態を保ち、そこに前記昇華性有機化合物と親和性のある樹脂成形物（ペレットや樹脂薄膜）を置くと、樹脂表面層中に前記昇華性有機化合物が分子分散・固溶化して表面層が改質および／または着色されることが確認された。一方、前記昇華性有機化合物と親和性のある樹脂成形物が存在しない場合、一旦前記昇華性有機化合物は昇華するものの、徐冷によって、前記昇華性有機化合物蒸気は結晶表面に戻ること、が確認された。

【0115】ここで、前記昇華性有機化合物と樹脂の親和性に関しては「溶媒とエネルギーによる安定化の有無」として理解することができる。すなわち、樹脂は、ここでは前記昇華性有機化合物に対する「媒質」、溶液の場合の「溶媒」として作用している。前記昇華性有機化合物と樹脂の親和性が認められないケースでは、樹脂は「溶解度ゼロの媒質」として作用している。この場合、「溶媒とエネルギーによる安定化はなし」であるから、前記昇華性有機化合物蒸気が樹脂中に浸透・分散することはあり得ない。従って、飽和蒸気圧状態まで加熱した後、徐冷していくと、前記昇華性有機化合物の蒸気は再度結晶表面に戻って結晶化するのが熱力学的に最も安定である。一方、「溶媒とエネルギーによる安定化がある」場合、樹脂表面に到達した前記昇華性有機化合物蒸気は、再び気化し、結晶表面に戻るよりも、樹脂中へ固溶化する方が安定化する。換言すると、「溶媒とエネルギーによる安定化がある」場合、真空を媒介として、結晶表面から樹脂中への「溶解」が進行していく。なお、「親和性の有無」に関しては、再結晶精製に適した溶媒を探索する場合と同様に、分子部分構造の類似性や溶解性パラメーターなどの経験則に基づき、試行錯誤的に探索する必要がある。その際、計算化学の手法を活用することも可能である。

【0116】〔実施例4〕一端を閉じたガラス管10（外径15mm、内径12mm、長さ200mm）を3本用意し、各々の中に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として、cis-1, 2-ジシアノー1, 2-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）エテンの結晶20mgと、樹脂成形物として、ビスフェノールAポリカーボネート（アルドリッチケミカル株式会社製）のペレット30（外径約2.5mm、長さ2.5mmの円柱状）5～6個を設置し、ガラス管10の他端を真空排気装置50に接続して室温下において管内の圧力が10<sup>-5</sup>Pa以下になるまで排気を行った。その後、前記ガラス管の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて溶融封管して、両端を封じたガラス封管11内に前記有機化合物および前記樹脂成形物を密閉した。

【0117】3本の前記ガラス封管11を1本ずつ恒温

槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度（上記化合物の場合、110℃）において、精密に温度制御しながら加熱した。加熱時間は、3本について各々12時間、24時間、48時間とした。加熱終了後、恒温槽70の温度を25℃まで9時間かけて徐々に低下させた。いずれの場合も、前記昇華性有機化合物の結晶は残留していた。

【0118】加熱処理時間を12、24および48時間とした3種の前記樹脂ペレット各々について、断面の光学顕微鏡観察を行ったところ、前記昇華性有機化合物が浸透・固溶した深さは、加熱処理時間に応じてそれぞれペレット表面から55μm、100μm、190μmであった。すなわち、昇華性有機化合物が十分に存在する場合、加熱処理時間によって、前記昇華性有機化合物の浸透・固溶化する深さ、すなわち改質させる表面層の厚さを制御できることが判った。なお、言うまでもなく、昇華性有機化合物の樹脂成形物に対する仕込量を制御することによっても、改質させる表面層の厚さを制御することができる。

【0119】〔実施例5〕図5は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

【0120】樹脂成形物としては、円形ガラス基板400（例えば、直径120mm、厚さ0.6mm）の1面にスピコート法によってポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を塗工し、10<sup>-5</sup>Paの高真空中、150℃で2時間脱気処理した樹脂膜300（膜厚1μm）を用いた。

【0121】一方、昇華性有機化合物（例えば、cis-1,2-ジシアノ-1,2-ビス（2,4,5-トリメチル-3-チエニル）エテン）を溶融法により昇華源基板240（アルミニウム板、例えば、直径120mm、厚さ2mm）上に成膜し、昇華源を作製した。

【0122】そして、上記樹脂膜300に対峙するように、上記昇華源を設置した。樹脂膜300と成膜された昇華性有機化合物200との面間隔は、例えば、5mmとした。この面間隔が短い程、昇華源から発生した昇華性有機化合物の蒸気は、短時間で樹脂膜表面に到達する。しかしながら、この間隔を極端に短くすると、密閉式容器内部を減圧にする際、排気抵抗が増してしまう。1mmないし10mm程度が好ましい。

【0123】密閉式容器外壁110はステンレスまたはアルミニウムからなり、基板の出し入れのため、上下に分割可能な構造（図示せず）とする。

【0124】密閉式容器内部100は真空弁190および真空配管系120を経由して真空排気系150に接続されており、室温下において密閉式容器内部100の圧力が10<sup>-5</sup>Pa以下になるまで排気を行った後、弁190を閉じる。これにより、密閉式容器は密閉される。

【0125】加熱手段として用いられるヒーター710、昇華源基板ヒーター720、樹脂膜ガラス基板ヒーター740、および、真空弁ヒーター790は、例えば、真空仕様のシーズ電気発熱線を埋め込んだアルミニウムからなるものを用いることができる。伝熱性の高い材質からなるヒーターを隙間なく設置することによって、密閉式容器内部100および真空弁190の部分を均一に加熱することができる。ここで、仮に、密閉式容器内部100および／または真空弁190の一部分に、他よりも温度の低い箇所が存在する場合、昇華によって発生した昇華性有機化合物の蒸気が、その部分で冷却され、結晶化・堆積するおそれがあるので注意が必要である。

【0126】昇華源基板240と昇華源基板ヒーター720、および、円形ガラス基板400と樹脂膜ガラス基板ヒーター740は、それぞれ複数の保持爪（図示せず）によって、基板とヒーターとが密着させられているものとする。

【0127】本実施例の場合、密閉式容器内部100を減圧にしてから、上記加熱手段により、加熱を行い、全体が設定温度（例えば、110℃）±1℃になるよう、精密に温度制御を行った。

【0128】24時間、加熱を止め、密閉式容器内部の温度を25℃まで12時間かけて徐々に低下させた。次いで、密閉式容器内部を大気圧に戻し、円形ガラス基板400上の樹脂膜300を取り出した。

【0129】得られた樹脂膜300の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、樹脂膜300の内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。また、得られた樹脂膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

【0130】本実施例においては、密閉式容器内部100を減圧にしてから、加熱を行ったが、ヒーターを用いた真空中における加熱は「輻射熱」のみによって進行するため効率がよいとは言えない。特に、面積の大きい円形ガラス基板400および昇華源基板240を、それぞれ樹脂膜ガラス基板ヒーター740および昇華源基板ヒーター720に密着させ、伝熱をよくするためには熱伝導性シリコングリスなどを塗布する必要がある。そのようなものを用いずに、加熱工程の効率を高めるには、大気圧下で密閉式容器内部100、密閉式容器外壁110、および、真空弁190を所定の温度まで均一に加熱した後、密閉式容器内部100を所定の圧力まで減圧すればよい。大気圧下で加熱する際、空気中の酸素によって、樹脂や昇華性有機化合物が酸化劣化するおそれがある場合は、密閉式容器内部100の雰囲気を予め、窒素

ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスで置換してから加熱すればよい。常圧において加熱すると気体量が減圧時に比べ多いため、気体分子の対流によって、密閉式容器内部全体を効率よく均一に加熱することができる。

【0131】なお、加熱を行ってから減圧する方法を採用する場合、所定の圧力まで減圧するのに要する時間が長いと、昇華性有機化合物からの昇華が始まってしまう、一部が真空排気系150へ逃げてしまう。この損失を最小限にするには、所定の圧力まで減圧するのに要する時間を極力短縮する必要がある。そのためには、真空弁190および真空配管系120の排気抵抗を小さくし、更に、真空排気系にターボ分子ポンプなどの高効率真空ポンプを用いればよい。

【0132】加熱後、減圧を行う手法を用いる際、予め昇華性有機化合物をシリカゲル、珪藻土、ゼオライトなどの多孔質粒子の孔内に含浸させて用いると、昇華した蒸気が孔内から密閉式容器内まで拡散するのに時間を要するため、減圧過程のロスを低減することが可能になる。

【0133】加熱後、減圧を行う手法を用いる際、昇華が始まると昇華源からは昇華する蒸気の量に応じた「昇華熱」が奪われる。これを補うため、昇華源に対して加熱を続け、温度制御を注意深く行う必要がある。一般に、昇華は沸騰ほど急速には進行しないため、真空中における加熱であっても、昇華熱の供給に遅滞が生ずるおそれは少ない。

【0134】密閉式容器内部を高速排気する場合、昇華性有機化合物が飛散しないよう工夫する必要がある。万一、昇華性有機化合物の粉末が樹脂成形物の表面に付着すると、昇華性有機化合物の粉末が直接樹脂膜中に浸透し、樹脂膜内への昇華性有機化合物の浸透・分散の均一性が損なわれるおそれがある。

【0135】昇華性有機化合物が飛散しないようするためには、次に示すいずれかの構成からなる「昇華源」を用いればよい。

【0136】(A) 昇華性有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、(B) 昇華性有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、(C) 昇華性有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、(D) 昇華性有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、(E) 多孔性の昇華源基板表面（例えば、アルマイト加工されたアルミニウム板）の孔に昇華性有機化合物が含浸されたもの。

【0137】成膜する際、バインダー樹脂を用いる場合は、原則として、昇華性有機化合物と親和性がないもしくは相溶性がなく、更に昇華性有機化合物を結晶または微粒子として分散させるものを選択して用いることが望ましい。これは、仮に、バインダー樹脂中に昇華性有機

化合物が固溶化してしまうと、厳密な意味での「昇華」が起こらなくなるからである。

【0138】成膜する際、塗工法を採用する場合は、塗工膜中に溶剤が残留しないよう、充分注意する必要がある。溶剤を用いた場合には、昇華性有機化合物が昇華しないような条件で塗膜中の残留溶媒を除去しなければならない。これは容易なことではないため、極力、溶媒を用いない塗工法、例えば、紫外線硬化型樹脂や電子線硬化型樹脂を用いた塗工法を採用することが望ましい。

【0139】昇華性有機化合物が溶融しやすい化合物である場合、無溶媒で昇華源基板上に溶融成膜する方法が推奨される。

【0140】昇華性有機化合物が溶融しやすい化合物であれば、上述した多孔質粒子や多孔質基板の孔中に、無溶媒で含浸させることができる。例えば、次に述べるような溶融法を用いることができる。すなわち、まず適量の多孔質粒子と昇華性有機化合物の微粉末を真空弁付き密閉式容器に仕込み、室温にて脱気を続け、多孔質粒子の孔内の空気を除去する。その後、密閉式容器を密閉し、加熱して、昇華性有機化合物を溶融させる。次いで、溶融状態のまま、密閉式容器内に不活性ガスを徐々に導入すると、溶融した昇華性有機化合物は多孔質粒子の孔内に浸透する。次いで、冷却した後、昇華性有機化合物によって凝集した昇華性有機化合物を含浸する多孔質粒子の塊を粉碎し、所望の粒径の昇華性有機化合物含浸多孔質粒子を得る。多孔質粒子の代わりに多孔質基板を用いて同様の工程を行い、最後に、多孔質基板表面に付着した昇華性有機化合物をかき落とせば、昇華性有機化合物含浸多孔質基板を得ることができる。

【0141】〔実施例6〕図6は、本実施例の樹脂表面層改質および/または着色装置の概略構成を示す断面図である。

【0142】昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンをトレ-24に入れ、真空扉CG1を通じて真空容器C1内へ導入した。真空扉CG1、真空弁CB1およびJC1を閉じることによって、真空容器C1の内部は閉じた空間Cとなる。

【0143】一方、樹脂成形物として、円形ガラス基板400（例えば、直径120mm、厚さ0.6mm）の1面にスピコート法によってポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を塗工し、 $10^{-5}$ Paの高真空下、150℃で2時間脱気処理した樹脂膜300（膜厚1μm）をゲート弁JG1を通じ、移送レールJL1を利用して真空容器J1内へ導入した。ゲート弁JG1、真空弁JB1およびJC1を閉じることによって、真空容器J1の内部は閉じた空間Jとなる。

【0144】真空容器J1の内壁全面に取り付けられたヒーターJH1、ヒーター付きゲート弁JG1、およ



び、ヒーター付き真空弁 J B 1 および J C 1 による加熱を制御することによって、閉じた空間 J 内の温度を、閉じた空間 C 内の温度と同一の 110℃ に制御した。

【0145】また、真空容器 C 1 の内壁全面に取り付けられたヒーター C H 1、真空扉 C G 1 用ヒーター C H 2、および、ヒーター付き真空弁 C B 1 および J C 1 による加熱を制御することによって、閉じた空間 C 内の温度を、閉じた空間 J 内の温度と同一の 110℃ に制御した。実施例 1 に記載の通り、前記昇華性有機化合物は 110℃ において熱分解することなく昇華する。

【0146】真空容器 C 1 に取り付けられたヒーター付き真空弁 C B 1 を開いて真空排気系 C V 1 へ接続することによって、閉じた空間 C 内の圧力を前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁 C B 1 を閉じた。なお、真空弁 C B 1 を開いたままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系 C V 1 へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁 C B 1 を開いて閉じた空間 C 内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧となるよう制御した。

【0147】一方、真空容器 J 1 に取り付けられたヒーター付き真空弁 J B 1 を開いて真空排気系 J V 1 へ接続することによって、閉じた空間 J 内の圧力を前記温度 (110℃) における前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下とした後、真空弁 J B 1 を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁 J B 1 を開いて閉じた空間 J 内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御した。

【0148】次いで、真空容器 C 1 と真空容器 J 1 を隔てているヒーター付き真空弁 J C 1 を開き、閉じた空間 C と閉じた空間 J とを連結させて、閉じた空間 C と閉じた空間 J とを合わせた閉じた空間 M とし、更に、閉じた空間 M 内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御した。このようにして、連結前の閉じた空間 C 内に充満した前記昇華性有機化合物の蒸気が連結前の閉じた空間 J 内に拡散するようにした。この時、真空容器 J 1 から真空排気系 J V 1 への真空弁 J B 1 を僅かに開き、真空容器 J 1 内の圧力を真空容器 C 1 内よりも低くなるように制御することによって、前記昇華性有機化合物の蒸気が真空容器 C 1 から真空容器 J 1 へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁 J B 1 を開放したままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系 J V 1 へ逃げてしまう。

【0149】以上のようにして、前記所定温度および圧力に制御することによって、真空容器 C 1 内で発生させた前記昇華性有機化合物蒸気を、真空容器 J 1 内に置いた前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記昇華性有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。この工程を所定時間、例え

ば、10分継続させた後、真空容器 C 1 と真空容器 J 1 を隔てているヒーター付き真空弁 J C 1 を閉じ、真空弁 J B 1 を開いて真空容器 J 1 内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気し、真空容器 J 1 の温度を室温近傍まで冷却した後、ゲート弁 J G 1 をゆっくり僅かに開いて真空容器 J 1 内部を大気圧に戻し、ゲート弁 J G 1 を開放して前記樹脂成形物を取り出した。

【0150】得られた樹脂膜 300 の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察 (通常視野)、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、樹脂膜 300 の内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。また、得られた樹脂膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

【0151】本実施例の装置 (図 6) を用い、上記の手順を遵守することによって、真空容器 C 1 の温度を一定に保ったまま、真空容器 C 1 内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

【0152】〔実施例 7〕図 7 は、本実施例の樹脂表面層改質および/または着色装置の概略構成を示す断面図である。

【0153】本実施例の樹脂表面層改質および/または着色装置は、実施例 6 の装置 (図 6) の真空容器 J 1 に隣接して、ヒーター付きゲート弁 J G 1 を介して真空容器 J 2 を設けたものである。

【0154】樹脂成形物は真空扉 J G 2 を通じ、真空容器 J 2 内の移送レール J L 2 に乗せられる。ここで、真空扉 J G 2 およびゲート弁 J G 1 を閉じ、真空弁 J B 2 を開き、真空排気系 J V 2 によって真空容器 J 2 内部の圧力を調整することによって、樹脂成形物処理用の真空容器 J 1 内部の圧力を大気圧に戻すことなく、樹脂成形物を樹脂成形物処理用の真空容器 J 1 内に導入することができる。

【0155】更に、以下に記述するような条件を満たすことによって、真空容器 J 2 内部で昇華性有機化合物 20 が結晶化するようなトラブルなしに、真空容器 J 1 および真空容器 C 1 の温度を保ったまま、真空容器 C 1 内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

【0156】真空容器 C 1 および真空容器 J 1 の温度は昇華性有機化合物 20 の飽和昇華圧条件を満たすよう調節する。具体例は実施例 6 に記載の通りである。

【0157】ゲート弁 J G 1 を開く場合、真空容器 J 2 内は真空容器 J 1 内部と同等の減圧度であり、真空弁 J C 1 は閉じており、真空容器 J 1 内部に昇華性有機化合物の蒸気が存在しないと言う条件を満たす必要がある。



この条件を満足しないと、真空容器J2内部で昇華性有機化合物20が結晶化する可能性がある。

【0158】真空容器J1内へ導入する樹脂成形物の温度は、導入前に所定の温度まで加熱されていることが好ましい。これは真空容器J1が減圧状態にあり、輻射熱による加熱しか有効でなく、昇温に実感を要するためである。具体的には、真空容器J2に導入する直前までに、大気圧下で所定温度まで加熱しておき、真空容器J2へ搬入後、速やかに減圧し、「真空保温状態」で真空容器J1内へ移送すればよい。

【0159】真空容器J1内で所定の時間処理された樹脂成形物を真空容器J2内へ移送してから大気中に取り出すには、次の手順で行うことが好ましい。まず、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を閉じ、真空弁JB1を開いて真空容器J1内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気する。この間、真空容器J2内部の圧力をJ1内部と同等になるよう調整する。次いで、ゲート弁JG1を開き、樹脂成形物を真空容器J1内から真空容器J2内へ移送し、ゲート弁JG1を閉じる。樹脂成形物の温度が所定の温度まで下がった後、真空扉JG2を開いて樹脂成形物を大気中に取り出す。ここで注意する必要があるのは、減圧状態の真空容器J2内部において前記昇華性有機化合物が樹脂表面層から気化して脱離する現象である。飽和蒸気圧が高い有機化合物の場合、無視することはできない。これを防ぐには樹脂成形物の温度が室温よりも高い段階で真空容器J2内部へ空気または不活性気体を導入して大気圧下に戻し、樹脂成形物を急冷する手法が有効である。

【0160】〔実施例8〕図8は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

【0161】本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置は、実施例6の装置（図6）の真空容器J1に隣接して、ヒーター付きゲート弁JG1を介して真空容器J0を設け、更に、ヒーター付きゲート弁JG2を介して真空容器J2を設けたものである。本実施例の装置における真空容器J0は、樹脂成形物を装置に導入するに際し、実施例7（図7）における真空容器J2と同様の役割を果たすものであるが、樹脂成形物を真空容器J1へ移送するためだけに用いられる。本実施例の装置における真空容器J2は、樹脂成形物を装置外へ取り出すため、または、次の工程のための装置（図示せず）へ送るために用いられる。あるいは、真空装置J2内部に、例えばスパッタリング装置（図示せず）など、次工程のための装置を設けてもよい。

【0162】実施例7に記載した装置（図7）は樹脂成形物の表面改質・着色のみを行うのに適する。一方、本実施例の装置は、樹脂成形物の表面改質・着色に引き続き、別の加工工程へ樹脂成形物を連続的に移送するのに

適する。

【0163】樹脂成形物は真空扉JG0を通じ、真空容器J0内の移送レールJL0に乗せられる。ここで、真空扉JG0およびゲート弁JG1を閉じ、真空弁JB0を開き、真空排気系JV0によって真空容器J0内部の圧力を調整することによって、樹脂成形物処理用の真空容器J1内部の圧力を大気圧に戻すことなく、樹脂成形物を樹脂成形物処理用の真空容器J1内に導入することができる。

10 【0164】更に、以下に記述するような条件を満たすことによって、真空容器J0および／または真空容器J2内部で昇華性有機化合物20が結晶化するようなトラブルなしに、真空容器J1および真空容器C1の温度を保ったまま、真空容器C1内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

【0165】真空容器C1および真空容器J1の温度は昇華性有機化合物20の飽和昇華圧条件を満たすよう調節する。具体例は実施例6に記載の通りである。

20 【0166】ゲート弁JG1を開く場合、真空容器J0内は真空容器J1内部と同等の減圧度であり、真空弁JC1は閉じており、真空容器J1内部に昇華性有機化合物の蒸気が存在しないと言う条件を満たす必要がある。この条件を満足しないと、真空容器J0内部で昇華性有機化合物20が結晶化する可能性がある。

【0167】真空容器J1内へ導入する樹脂成形物の温度は、導入前に所定の温度まで加熱されていることが好ましい。これは真空容器J1が減圧状態にあり、輻射熱による加熱しか有効でなく、昇温に実感を要するためである。具体的には、真空容器J0に導入する直前までに、大気圧下で所定温度まで加熱しておき、真空容器J0へ搬入後、速やかに減圧し、「真空保温状態」で真空容器J1内へ移送すればよい。

【0168】真空容器J1内で所定の時間処理された樹脂成形物を真空容器J2内へ移送してから大気中に取り出すには、次の手順で行うことが好ましい。まず、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を閉じ、真空弁JB1を開いて真空容器J1内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気する。この間、真空容器J2内部の圧力をJ1内部と同等になるよう調整する。次いで、ゲート弁JG2を開き、樹脂成形物を真空容器J1内から真空容器J2内へ移送し、ゲート弁JG2を閉じる。樹脂成形物の温度が所定の温度まで下がった後、真空扉JG3を開いて樹脂成形物を大気中に取り出すか、または次の工程へ移送する。ここで注意する必要があるのは、減圧状態の真空容器J2内部において前記昇華性有機化合物が樹脂表面層から気化して脱離する現象である。飽和蒸気圧が高い有機化合物の場合、無視することはできない。これを防ぐには樹脂成形物の温度が室温よりも高い段階で真空容器J2内部へ

空気または不活性気体を導入して大気圧下に戻し、樹脂成形物を急冷する手法が有効である。

【0169】〔実施例9〕図9は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。本実施例の装置は、実施例6の装置（図6）における移送レールの替わりにリール架台RH1およびRH2を樹脂成形物処理用の真空容器J1内部に取り付けたものであり、このリール架台に樹脂フィルムまたは繊維333を供給するための供給側リールR2および巻き取るための受側リールR1を取り付け、回転導入機（図示せず）などの機構によって受側リールを回転させることによって、樹脂フィルムまたは繊維333を連続的に処理するものである。

【0170】処理にあたっては、まず、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20をトレー24に入れ、真空扉CG1を通じて真空容器C1内へ導入する。真空扉CG1、真空弁CB1およびJC1を閉じることによって、真空容器C1の内部は閉じた空間Cとなる。

【0171】一方、樹脂成形物として、供給側リールR2に巻き取られている樹脂フィルムまたは繊維333および受側リールR1をゲート弁JG1を通じて真空容器J1内へ導入し、それぞれリール架台RH2およびRH1へ取り付け、樹脂フィルムまたは繊維333が供給側リールR2から受側リールR1へ巻き取られるようにする。ゲート弁JG1、真空弁JB1およびJC1を閉じることによって、真空容器J1の内部は閉じた空間Jとなる。

【0172】真空容器J1の内壁全面に取り付けられたヒーターJH1、ヒーター付きゲート弁JG1、および、ヒーター付き真空弁JB1およびJC1による加熱を制御することによって、閉じた空間J内の温度を、閉じた空間C内の温度と同一の温度に制御する。この設定温度は昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20が熱分解せずに昇華する温度を下限とし、次の条件を満たす温度の内、最も高い温度を上限として、精密に温度制御する。

【0173】（a）昇華性有機化合物20の溶融開始温度を越えない温度、（b）前記樹脂のガラス転移温度、（c）前記樹脂の熱変形開始温度を越えない温度、（d）前記樹脂の溶融開始温度を越えない温度。

【0174】また、真空容器C1の内壁全面に取り付けられたヒーターCH1、真空扉CG1用ヒーターCH2、および、ヒーター付き真空弁CB1およびJC1による加熱を制御することによって、閉じた空間C内の温度を、閉じた空間J内の温度と同一の温度に制御する。

【0175】真空容器C1に取り付けられたヒーター付き真空弁CB1を開いて真空排気系CV1へ接続することによって、閉じた空間C内の圧力を昇華性有機化合物20の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁CB1を閉じ

る。なお、真空弁CB1を開いたままにすると、昇華性有機化合物20の蒸気は真空排気系CV1へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁CB1を開いて閉じた空間C内の圧力が昇華性有機化合物20の飽和昇華圧となるよう制御する。

【0176】一方、真空容器J1に取り付けられたヒーター付き真空弁JB1を開いて真空排気系JV1へ接続することによって、閉じた空間J内の圧力を前記温度における昇華性有機化合物20の飽和昇華圧と同等以下とした後、真空弁JB1を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁JB1を開いて閉じた空間J内の圧力が昇華性有機化合物20の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御する。

【0177】次いで、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を開き、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを連結させて、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御する。このようにして、連結前の閉じた空間C内に充満した昇華性有機化合物20の蒸気が連結前の閉じた空間J内に拡散するようにする。この時、真空容器J1から真空排気系JV1への真空弁JB1を僅かに開き、真空容器J1内の圧力を真空容器C1内よりも低くなるように制御することによって、昇華性有機化合物20の蒸気が真空容器C1から真空容器J1へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁JB1を開放したままにすると、昇華性有機化合物20の蒸気は真空排気系JV1へ逃げてしまう。

【0178】昇華性有機化合物20の蒸気が充満した真空容器J1内において、受側リールを回転させて、樹脂フィルムまたは繊維333を一定速度、例えば10mm/分で供給側リールから受側リールへ移動させる。

【0179】以上のようにして、真空容器C1内で発生させた昇華性有機化合物20蒸気を、真空容器J1内に置いた樹脂フィルムまたは繊維333の表面に均一に付着させ、付着した昇華性有機化合物20を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。

【0180】供給側リールR2にて仕込んだ樹脂フィルムまたは繊維333の全部が受側リールR1に到達した後、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を閉じ、真空弁JB1を開いて真空容器J1内部に残留した昇華性有機化合物20蒸気を排気し、真空容器J1の温度を室温近傍まで冷却した後、ゲート弁JG1をゆっくり僅かに開いて真空容器J1内部を大気圧に戻し、ゲート弁JG1を開放してリールR1に巻き取られた樹脂フィルムまたは繊維333を取り出す。

【0181】本実施例の装置は繊維の表面層にフォトクロミック機能を付与させたり、プラスチックシート表面

層に紫外線吸収機能を付与させる目的で、特に好適に用いることができる。更に、プラスチックシート表面層に薬理活性機能や農薬としての機能を付与する目的にも用いることができる。

【0182】〔実施例10〕実施例9における樹脂フィルムまたは繊維333の替わりにプラスチック光ファイバーを用いる他は実施例9と同様にして、プラスチック光ファイバーの表面層を改質して、表面層の屈折率を変えたり、フォトクロミック機能や蛍光機能を付与したりすることができる。

【0183】〔実施例11〕実施例1において昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物として用いたcis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンに替えて9, 10-ジフェニルアントラセンを用い、実施例1において樹脂成形物として用いたビスフェノールAポリカーボネートのペレットに替えて、ポリサルホン(アルドリッチケミカル株式会社製)のペレット(外径約2.5mm、長さ3mmの円柱状)を用い、実施例1における加熱温度110℃に替えて、処理温度を150℃とし、実施例1における処理時間24時間

に替えて、処理時間を48時間とした他は実施例1と同様にして処理を行った。

【0184】このペレットを暗所に置き、紫外線ランプを照射すると、ペレット表面から鮮やかな青色蛍光が観察された。すなわち、ポリカーボネート樹脂の表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層が改質され、蛍光を呈する機能が付与されたことが判る。

【0185】〔実施例12〕図12は、本実施例の樹脂表面層改質および/または着色装置の概略構成を示す断面図である。この装置は粉末状樹脂の表面層改質および/または着色のために適するものである。

【0186】昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンをトレ-24に入れ、真空扉CG1を通じて真空容器C1内へ導入した。真空扉CG1、真空弁CB1およびJC1を閉じることによって、真空容器C1の内部は閉じた空間Cとなる。

【0187】一方、樹脂成形物として、熱硬化性アクリル変性樹脂微粉末「ラブコロール」(大日精化工業株式会社製)の無着色タイプ(平均粒子径20μm)を搅拌装置付真空扉JG4を通じ、真空容器J1内へ導入した。導入時、真空弁JC1およびJB1は完全に閉じておくものとする。なお、真空扉JG4、真空弁JB1およびJC1を閉じることによって、真空容器J1の内部は閉じた空間Jとなる。

【0188】大気圧下、すなわち、真空扉JG4を僅かに開いた状態で、真空容器J1の内壁全面に取り付けられたヒーターJH1、真空扉JG4用ヒーター、およ

び、ヒーター付き真空弁JB1およびJC1による加熱を制御することによって、閉じた空間J内の温度を、閉じた空間C内の温度と同一の110℃に制御した。更に、真空容器J1内の粉末状樹脂を、真空扉JG4に取り付けられたマグネットカップリング式搅拌モーターによって駆動される搅拌羽根を用い、粉末状樹脂全部が上記温度になるようかき混ぜた。粉末状樹脂の温度が上記温度に到達した後、真空扉JG4を完全に閉じた。

【0189】また、真空容器C1の内壁全面に取り付けられたヒーターCH1、真空扉CG1用ヒーターCH2、および、ヒーター付き真空弁CB1およびJC1による加熱を制御することによって、閉じた空間C内の温度を、閉じた空間J内の温度と同一の110℃に制御した。実施例1に記載の通り、前記昇華性有機化合物は110℃において熱分解することなく昇華する。

【0190】真空容器C1に取り付けられたヒーター付き真空弁CB1を開いて真空排気系CV1へ接続することによって、閉じた空間C内の圧力を前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁CB1を閉じた。なお、真空弁CB1を開いたままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系CV1へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁CB1を開いて閉じた空間C内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧となるよう制御した。

【0191】一方、真空容器J1内の粉末状樹脂を、真空扉JG4に取り付けられたマグネットカップリング式搅拌モーターによって駆動される搅拌羽根を用いてかき混ぜながら、真空容器J1に取り付けられたヒーター付き真空弁JB1を少しずつ開いて真空排気系JV1へ接続することによって、閉じた空間J内の圧力を前記温度(110℃)における前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下とした。この際、急激に真空弁JB1を開くと、粉末状樹脂が激しく舞い上がるので注意が必要である。次いで、真空弁JB1を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁JB1を開いて、閉じた空間J内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御した。

【0192】次に、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を開き、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを連結させて、閉じた空間Cと閉じた空間Jとを合わせた閉じた空間Mとし、更に、閉じた空間M内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御した。また、真空容器J1内の粉末状樹脂を、真空扉JG4に取り付けられたマグネットカップリング式搅拌モーターによって駆動される搅拌羽根を用いてかき混ぜ続けた。このようにして、連結前の閉じた空間C内に充満した前記昇華性有機化合物の蒸気が連結前の閉じた空間J内に拡散するようにした。この時、真空容器J1から真空排気系JV1への真空弁J

B1を僅かに開き、真空容器J1内の圧力を真空容器C1内よりも低くなるように制御することによって、前記昇華性有機化合物の蒸気が真空容器C1から真空容器J1へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁JB1を開放したままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系JV1へ逃げてしまう。

【0193】以上のようにして、前記所定温度および圧力に制御することによって、真空容器C1内で発生させた前記昇華性有機化合物蒸気を、真空容器J1内でかき混ぜられた粉末状樹脂の表面に均一に付着させ、付着した前記昇華性有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。この工程を所定時間、例えば、12時間継続させた後、真空容器C1と真空容器J1を隔てているヒーター付き真空弁JC1を閉じ、真空弁JB1を開いて真空容器J1内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気し、真空容器J1の温度を室温近傍まで冷却した後、真空扉JG4をゆっくり僅かに開いて真空容器J1内部を大気圧に戻し、真空扉JG4を完全に開放して前記樹脂成形物を取り出した。

【0194】得られた粉末状樹脂の光学顕微鏡および走査型顕微鏡観察によって、粉末状樹脂の表面全体が均一に、前記フォトリソミック化合物によって着色されていることが確認された。また、粉末状樹脂中に、フォトリソミック化合物の微結晶の存在は確認されなかった。

【0195】得られた粉末状樹脂は、紫外線をカットした可視光線および/または赤外線の照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化する。すなわち、粉末状樹脂の表面層が改質されたことによって、粉末状フォトリソミック樹脂として機能することが確認された。

【0196】〔実施例13〕樹脂成形物として、実施例6における円形ガラス基板400の1面に形成されたポリカーボネート樹脂薄膜に替えて、ポリ(メタクリル酸メチル)製のプラスチックレンズを用い、前記プラスチックレンズの縁を保持する架台を利用した他は実施例6と同様にして、プラスチックレンズの表面層を前記フォトリソミック色素を用いて改質し、フォトリソミック機能を付与した。

【0197】前記プラスチックレンズの代わりにガラスレンズの表面が樹脂コーティングされたものを用いても、同様にして、表面層を前記フォトリソミック色素を用いて改質し、フォトリソミック機能を付与することができる。

【0198】また、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物として、前記フォトリソミック色素の代わりに、通常の昇華性色素を用いることによって、プラスチックレンズまたは樹脂コートレンズの表面層を改質して、任意の色に着色することもできる。

【0199】〔実施例14〕容量50mlのスクリュバイアル内に、樹脂成形物としてビスフェノールAポリ

カーボネート(アルドリッチケミカル株式会社製)のペレット(外径約2.5mm、長さ2.5mmの円柱状)5~6個と、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20としてフェロセンカルボキシアルデヒド(アルドリッチケミカル株式会社製;融点117℃)の結晶とを設置し、スクリュバイアルの蓋を封印し、前記スクリュバイアルを120℃に温度設定した恒温槽へ入れ、大気圧下で加熱した。スクリュバイアル内部の温度上昇にともないフェロセンカルボキシアルデヒドの昇華が始まり、内部は飽和蒸気圧状態に到達する。加熱を4時間続けた後、室温まで4時間を要して冷却した。

【0200】得られたポリカーボネートペレットの表面層は、フェロセン誘導体特有の鮮やかな橙色に着色されていた。

【0201】得られたポリカーボネートペレットの断面を走査型電子顕微鏡に取り付けたX線マイクロアナライザーで観察・分析したところ、ペレットの表面から約10マイクロメートルの深さにわたって鉄元素が分布していることが確認された。すなわち、前記樹脂ペレットの内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。

【0202】〔実施例15〕樹脂成形物として市販のポリプロピレン製衣装用ハンガー10個およびガラス製蒸発皿に入れた樟脳(mp178℃;和光純薬製)20gを真空乾燥機(ヤマト科学製DP41型)の中へ入れ、真空扉を密閉し、吸気口の真空弁を完全に閉じ、排気口の真空弁を僅かに開いた状態で加熱を始め、内部壁面温度が100℃に到達したとき排気口の真空弁を完全に閉じて密閉状態とし、内部温度が100℃でないし105℃になるよう温度を制御しながら加熱を続けた。真空乾燥機の観察窓からガラス製蒸発皿中の樟脳を観察し、完全に昇華した後、2時間、内部温度を前記温度範囲に保った。次いで、加熱を止め、12時間放冷した後、吸気口を開いて内部圧力を大気圧にしてから真空扉を開いてハンガーを取り出した。真空乾燥機の内部およびハンガーの表面に、樟脳の結晶は析出していなかった。ハンガーの重量を1個ずつ計量したところ、平均2g、重量が増加していた。ハンガーの表面層に樟脳が浸透・分散して重量が増加したものと判断される。このようにして表面層が改質されたポリプロピレン製衣装用ハンガーは、樟脳が有する防虫機能を長期間発揮する。

【0203】〔比較例3〕ポリプロピレン中に樟脳を混練して射出成型を試みたが、樟脳の昇華による減量が著しく、組成が一定した成形物を得ることは困難であった。また、作業環境中に大量の樟脳蒸気が発生するため、作業環境および大気保全のためには新たに局所排気装置および排気処理装置が必要となることが判った。

【0204】次に、樟脳のトルエン溶液にポリプロピレ

ン製衣装用ハンガーを浸して表面層に樟脳を含浸させる方法を試みた。ある程度の量の樟脳が含浸されることは確認されたが、溶剤として用いたトルエンもポリプロピレン中に浸透してしまうため、そのままでは日用品用として使用することができない。そこで、真空乾燥機中、60℃で長時間加熱減圧乾燥を行い、トルエンを完全に除去したところ、ハンガー中の樟脳重量は、実施例15の場合の1/50程度であった。実施例15の方法に比べて著しく効率が悪いことが判った。

#### 【0205】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の樹脂成形物表面層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、および表面層の改質により機能性を付与された樹脂成形物によれば、昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、昇華性有機化合物を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製すること、樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、広範な種類の昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、および、上記の特徴を有する改質された表面層を持つ樹脂成形物を提供することが可能になる。

【0206】さらに、昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、昇華性色素を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製すること、樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、広範な種類の昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作

製すること、複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、上記の特徴を有する着色された表面層を持つ樹脂成形物、および、表面層が改質されたことによって、表面層が機能性を付与された樹脂成形物を提供することができる。

10 【0207】また、樹脂全体に機能性材料を混練して機能性を付与する場合よりもはるかに少ない機能性材料の使用量で、樹脂成形物の表面層に機能性を付与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の樹脂表面層改質・着色方法の1段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

20 【図2】 実施例1の樹脂表面層改質・着色方法の1段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図3】 実施例1の樹脂表面層改質・着色方法の1段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図4】 実施例2の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図5】 実施例5の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

30 【図6】 実施例6の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図7】 実施例7の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図8】 実施例8の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

40 【図9】 実施例9の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

【図10】 実施例1で得られた樹脂ペレットの断面を光学顕微鏡で拡大して観察した状況を示す図である。図中のスケールの1目盛は10μmである。

【図11】 実施例2で作製したフォトクロミック樹脂薄膜へ紫外線を照射したときのスペクトル変化を示す図である。

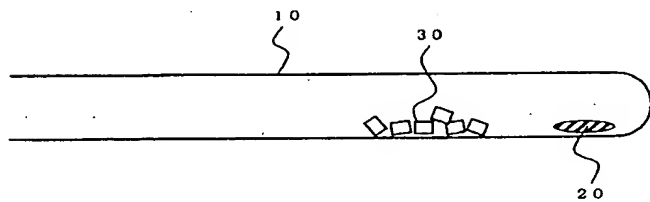
【図12】 実施例12の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

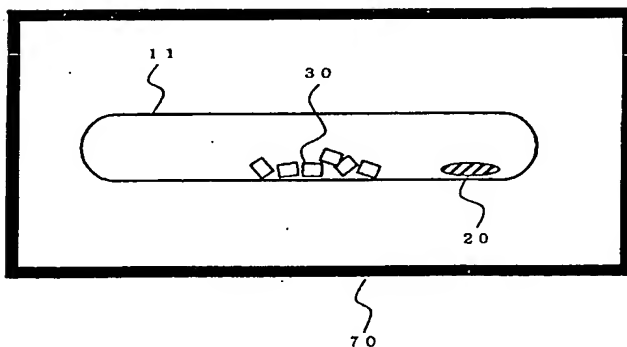
10 一端を封じたガラス管、11 両端を封じたガラス管、20 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物、24 トレー、30 樹脂ペレット、33 樹脂薄膜、40 ガラス基板、50 真空排気装置、60 ガラス管封管用バーナー、70 恒温槽、100 密閉式容器内部、110 密閉式容器外壁、120 真空配管系、150 真空排気系、190 真空弁、200 成膜された昇華性有機化合物、240 昇華源基板、300 樹脂膜、303 粉末状樹脂、333 樹脂フィルムまたは繊維、400 円形ガラス基板、710 ヒーター、720 昇華源基板ヒーター、740 樹脂膜ガラス基板ヒーター、790 真空弁ヒーター、C1 真空容器（昇華源用）、CB1 ヒーター付き真空弁、CG1 ヒーター付き真空

扉、CH1 C1用ヒーター、CH2 CG1用ヒーター、CV1 C1用真空排気系、J0 真空容器（ロードロック室）、J1 真空容器（樹脂成形物処理用）、J2 真空容器（樹脂成形物後処理用）、JB1およびJC1 ヒーター付き真空弁、JB0およびJB2 真空弁、JG0 J0用真空扉、JG1およびJG2 ヒーター付きゲート弁、JG3 ゲート弁、JG4 搅拌装置付真空扉、JH1 J1用ヒーター、JH4 JG4用ヒーター、JL0およびJL1およびJL2 移送レール、JM1 マグネットカップリング式搅拌モーター、JV0 J0用真空排気系、JV1 J1用真空排気系、JV2 J2用真空排気系、R1 受側リール、R2 供給側リール、RH1およびRH2 リール架台、TB1 搅拌羽根。

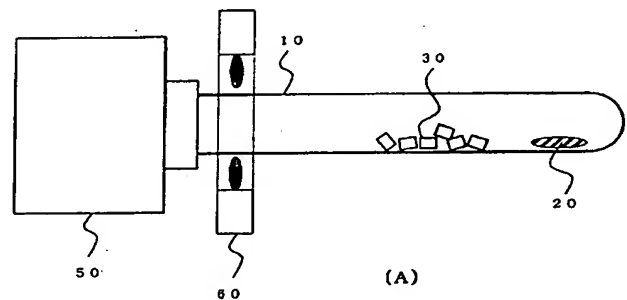
【図1】



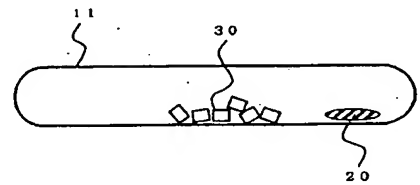
【図3】



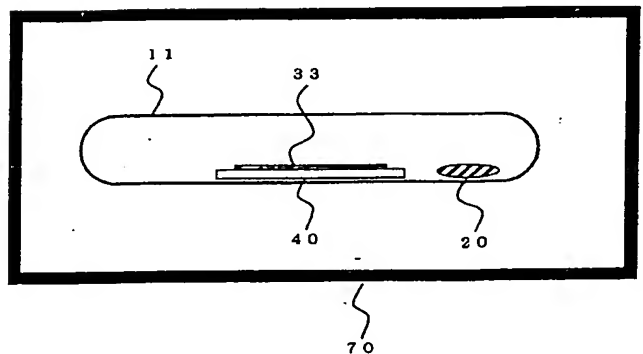
【図2】



(B)

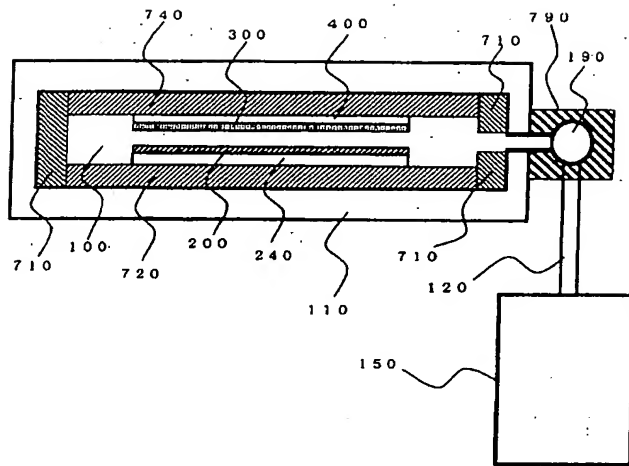


【図4】

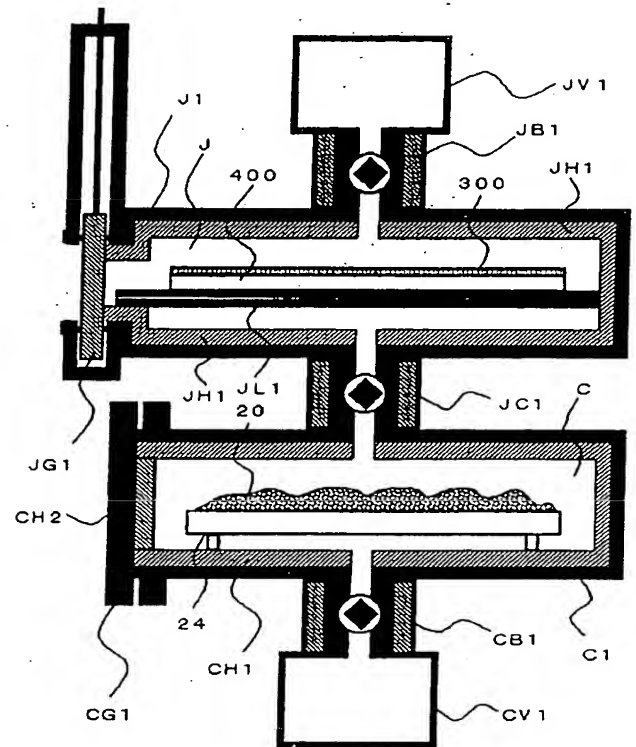




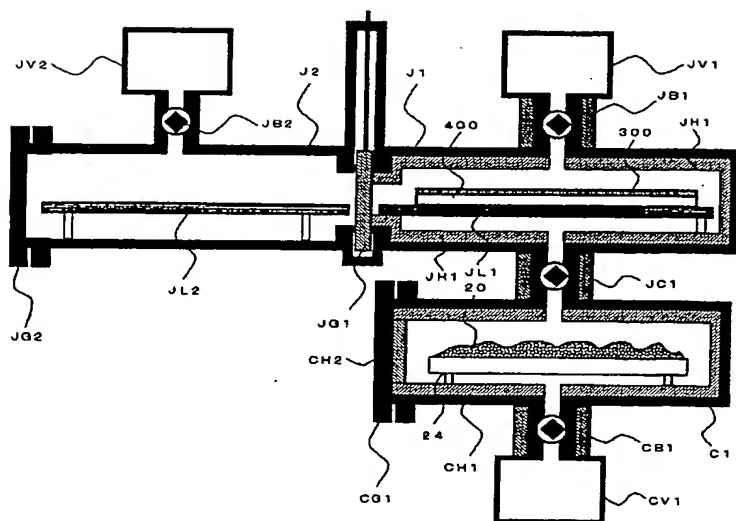
【図5】



【図6】

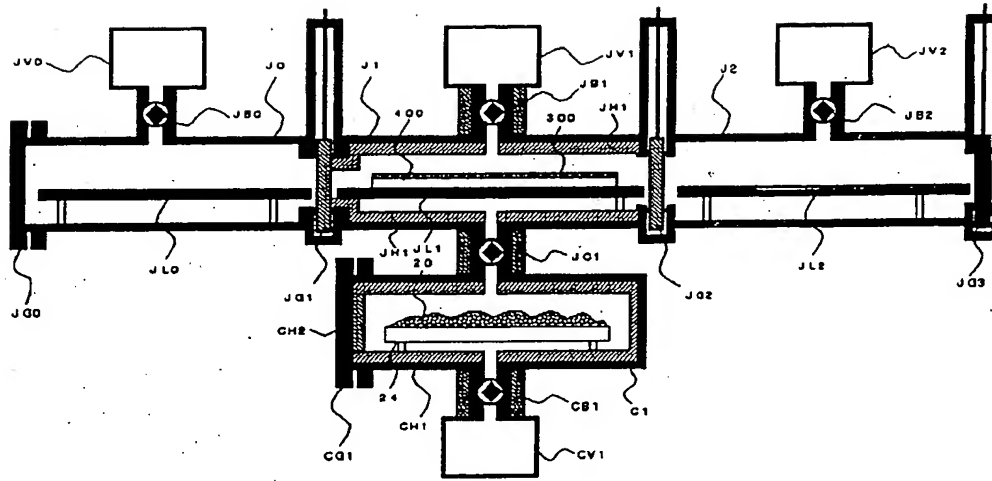


【図7】

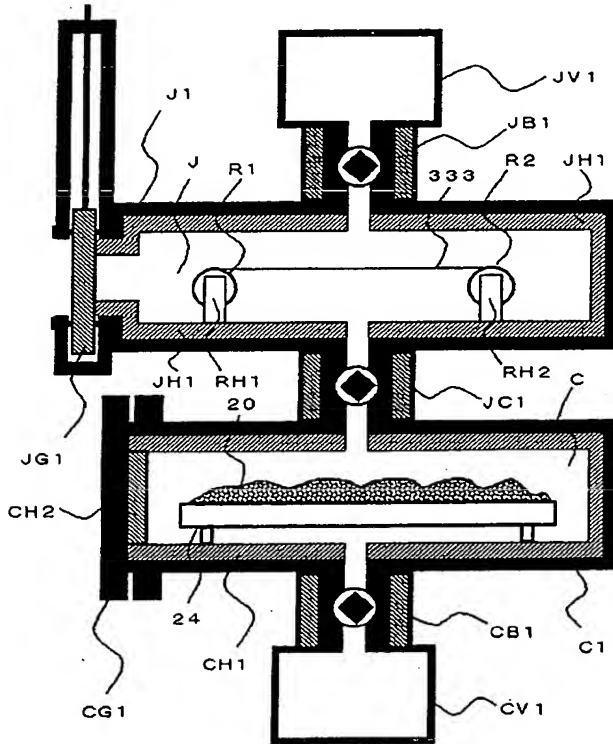




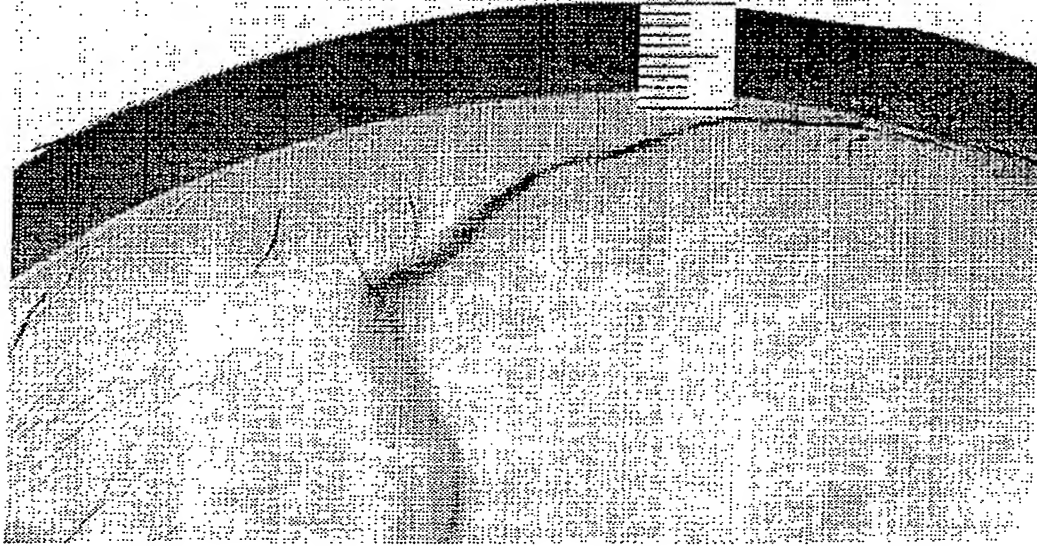
【図 8】



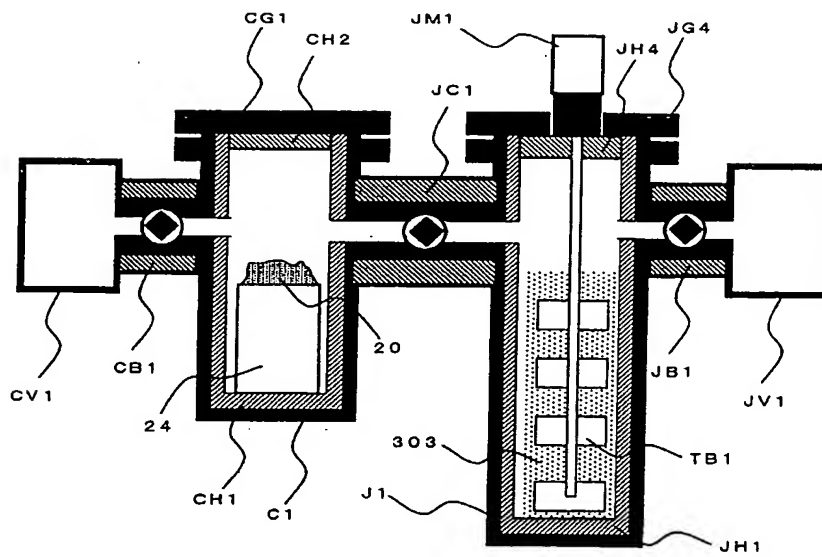
【図 9】



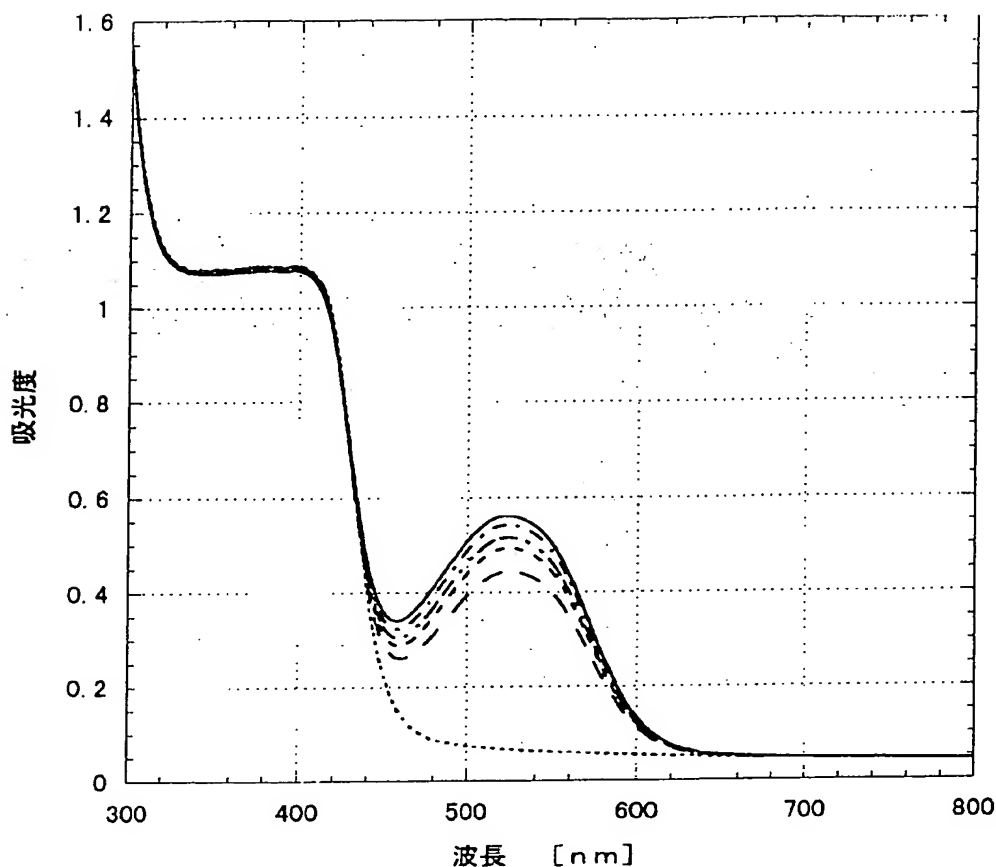
【図10】



【図12】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 6/00

識別記号

3 6 6

F I

G 0 2 B 1/10

テ-マ-コ-ト(参考)

Z 4 L 0 3 1

(71) 出願人 597007743

守谷 哲郎

茨城県つくば市東2丁目23番地8号

(74) 上記1名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(74) 上記1名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(74) 上記1名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

(72) 発明者 平賀 隆

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院 電子技術総合研究所内

(72) 発明者 守谷 哲郎

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院 電子技術総合研究所内

(72) 発明者 陳 啓嬰

茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術院 産業技術融合領域研究所内

(72) 発明者 富永 淳二

茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術院 産業技術融合領域研究所内

- (72) 発明者 阿刀田 伸史  
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 4 工業技術  
院 産業技術融合領域研究所内
- (72) 発明者 田中 教雄  
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号  
大日精化工業株式会社内
- (72) 発明者 柳本 宏光  
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号  
大日精化工業株式会社内
- (72) 発明者 上野 一郎  
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番  
地 日本ビクター株式会社内

- (72) 発明者 辻田 公二  
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番  
地 日本ビクター株式会社内
- F ターム(参考) 2H050 AA13 AA18 AB43Z AB45Z  
AC03 AC05 AD00  
2K009 BB12 BB13 BB14 BB22 BB23  
BB24 BB25 CC21 DD03 EE01  
EE03  
4C076 AA71 EE03 EE12  
4F006 AA04 AA12 AA13 AA15 AA16  
AA17 AA20 AA22 AA32 AB62  
AB64 AB65 AB68 BA01 BA17  
CA05 CA06 DA05 EA02 EA05  
4F201 AD08 AD11 AD16 AG01 AH74  
AH75 AH77 AR02 AR06 BA07  
BC01 BC02 BC12 BC13 BC15  
BR37 BT02  
4L031 CA06 CA09 DA00 DA09

- (54) 【発明の名称】 樹脂成形物表面層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、および表面層の改質により機能性を付与された樹脂成形物